

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-316268

(43)Date of publication of application : 05.12.1995

(51)Int.Cl.

C08G 59/62  
C08G 59/40  
G03F 7/004  
G03F 7/11  
H01L 21/027

(21)Application number : 06-188802

(71)Applicant : WAKO PURE CHEM IND LTD  
MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 19.07.1994

(72)Inventor : URANO FUMIYOSHI  
ONO KEIJI  
MATSUDA YASUSHI  
ENDO MASATAKA  
KOBAYASHI SATOSHI

(30)Priority

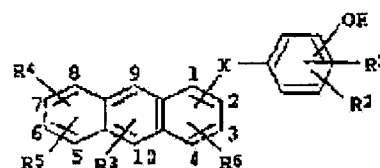
Priority number : 05200417    Priority date : 20.07.1993    Priority country : JP  
06 87770    01.04.1994    JP

(54) FAR-ULTRAVIOLET ABSORBENT AND METHOD OF FORMING PATTERN BY USING SAME

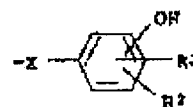
(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a far-ultraviolet absorbent useful in the formation of a resist pattern by far-ultraviolet lithography and capable of forming an antireflection film capable of being mass-produced by mixing a specified compound with a specified anthracene derivative and a solvent.

CONSTITUTION: This absorbent comprises a compound having at least one glycidyl group in the molecule [e.g. poly(methyl methacrylate/glycidyl methacrylate/2,3-dihydroxypropyl methacrylate)], at least one anthracene derivative represented by formula I (wherein X is -O-SO<sub>2</sub>-, -O-CO- or -CO-; R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are each H, alkyl, alkoxy, halogen or OH; R<sub>3</sub> to R<sub>6</sub> are each R<sub>1</sub> or a group of formula II and at least one of them is a group of formula II, provided that a compound of formula I (wherein the groups of formula II are simultaneously at the positions 1, 8 and 9 of the anthracene ring) is excluded) and a solvent therefor (e.g. tetrafluoryl alcohol and propylene glycol monomethyl ether acetate).



I



II

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-316268

(43)公開日 平成7年(1995)12月5日

(51)Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/62	N J F			
59/40	N L E			
G 0 3 F 7/004	5 0 6			
7/11	5 0 2			

H 0 1 L 21/ 30 5 7 4

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 29 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平6-188802	(71)出願人	000252300 和光純薬工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町3丁目1番2号
(22)出願日	平成6年(1994)7月19日	(71)出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(31)優先権主張番号	特願平5-200417	(72)発明者	浦野 文良 埼玉県川越市大字的場1633 和光純薬工業株式会社東京研究所内
(32)優先日	平5(1993)7月20日	(72)発明者	大野 桂二 埼玉県川越市大字的場1633 和光純薬工業株式会社東京研究所内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 平井 順二
(31)優先権主張番号	特願平6-87770		
(32)優先日	平6(1994)4月1日		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 遠紫外光吸収材料及びこれを用いたパターン形成方法

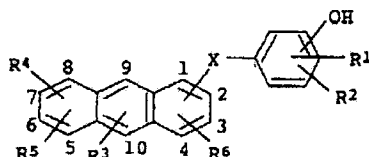
(57)【要約】

【目的】K r Fエキシマレーザ光等の遠紫外光リソグラフィを利用してレジストパターンを形成する際に、半導体基板からの反射による膜内多重反射の影響を防止する目的で使用する、半導体基板の表面に量産化対応が可能な反射防止膜を形成し得る新規な遠紫外光吸収材料及この材料を用いるパターン形成方法の提供。

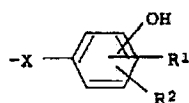
【構成】分子中にグリシジル基を1以上有する化合物1種以上と、フェノール性水酸基のp-位、又はm-位に-O-SO<sub>2</sub>-、-O-CO-又は-CO-を導入したヒドロキシフェニル基を1分子中に2個以上有するアントラセン誘導体1種以上と、これ等を溶解可能な溶剤と、から成る遠紫外光吸収材料及びこれを用いたパターン形成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 分子中にグリシジル基を 1 以上有する化



【式中、Xは $-\text{O}-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 又は $-\text{CO}-$ を表わし、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は夫々独立して水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子又は水酸基を表わし、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 及び $\text{R}^6$ は夫々独立して水素原子、ア



ル基、アルコキシ基、ハロゲン原子又は下記一般式〔2〕で示される基を表わす（但し、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ の内、少なくとも一つは一般式〔2〕で示される基を表わす。又、一般式〔2〕で示される基が同時にアントラセン環の 1 位、8 位及び 9 位に導入された化合物は除く。）〕で示されるアントラセン誘導体 1 種以上と、これ等を溶解可能な溶剤と、から成る遠紫外光吸収材料。

【請求項 2】 一般式〔1〕で示される化合物の X が $-\text{O}-\text{CO}-$ である請求項 1 に記載の遠紫外光吸収材料。

【請求項 3】 一般式〔1〕で示される化合物の X が $-\text{O}-\text{SO}_2-$ である請求項 1 に記載の遠紫外光吸収材料。

【請求項 4】 一般式〔1〕及び一般式〔11〕に於て、1 以上のフェノール性水酸基が X に対して p-位及び/又は m-位にある、請求項 1 に記載の遠紫外光吸収材料。

【請求項 5】 (i) 半導体基板上に請求項 1 に記載の遠紫外光吸収材料を塗布した後、加熱架橋反応させて成膜する工程と、(ii) (i) で得られた遠紫外光吸収材料膜の上にレジスト材料を塗布した後、ベークしてレジスト材料膜を形成する工程と、(iii) マスクを介して KrF エキシマレーザ光又は遠紫外光を露光した後加熱処理する工程と、(iv) アルカリ現像液で現像する工程と、から成るパターン形成方法。

【0001】

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用発明】本発明は半導体素子等の製造に於けるレジストパターン形成方法に関するものであり、特に遠紫外光を用いるリソグラフィにより、半導体等基板上にレジストパターンを形成する際に基板からの反射光の影響を抑制する目的で使用される遠紫外光吸収材料及びこれを用いたパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体デバイスの高密度集積化に伴い、微細加工、中でもフォトリソグラフィに用いられ

る露光装置のエネルギー源は益々、短波長化し、今では

【化 1】

〔1〕

ルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子又は下記一般式〔2〕

【化 2】

〔2〕

る露光装置のエネルギー源は益々、短波長化し、今では遠紫外光 (300nm 以下)、KrF エキシマレーザ光 (248.4nm)、ArF エキシマレーザ光 (193nm)、電子線、軟 X 線が検討されている。これ等エネルギー源の使用に対してはレジスト材料の高感度化、高解像性が要求され、その目的で露光により発生した酸を媒体とする化学増幅型のレジスト材料が提案された [H. Ito 等, Polym. Eng. Sci., 23 巻, 1012 頁 (1983 年)]。その後、化学増幅型レジスト材料については検討が進み、多くの報告が出され、現在では 0.25~0.30  $\mu\text{m}$  の解像性能を持つレジスト材料が報告される迄になった。一般的に化学増幅型レジスト材料を平坦なシリコン基板上に使用した場合、断面形状が矩形の、良好なレジストパターンが得られている。しかしながら、化学増幅型レジスト材料に多く用いられているベース樹脂であるポリ (ヒドロキシスチレン) は KrF エキシマレーザ光等の遠紫外光に対して透過性が高い為、下地半導体基板からのエキシマレーザ光等の遠紫外光の反射による膜内多重反射の影響を強く受ける。この膜内多重反射の影響に起因してレジストの膜厚変動により、レジストパターン寸法が大きく変化する。特に半導体基板に段差がある場合やアルミニウム基板の様な高反射基板の場合、レジストの膜厚が大きく変化し、又、膜内多重反射が大きくなる為にレジストパターンの寸法が著しく変動したり、断線するといった問題がある。

【0003】この為、膜内多重反射の影響を抑止する目的で有機系の反射防止膜を使用する方法がある。有機系の反射防止膜は、一般にレジストを塗布する前に半導体基板上にノボラック樹脂-ナフトキノンジアジド系レジストを回転塗布し、これを高温加熱する事により得られる。

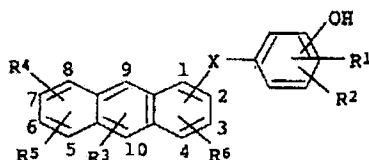
【0004】しかし、この方法ではノボラック樹脂-ナフトキノンジアジド系レジストの光吸収性が不十分で反射防止膜効果を提供出来ないという問題がある。又、最

近の報告としては例えば、特開平5-47656号公報等に開示されている有機シラン系化合物を使用した方法がある。

【0005】しかしながら、これ等反射防止膜材料として有機シラン化合物を使用する方法はアッシングで酸化ケイ素を生じ、完全には除去出来ないという問題を有している。又、特開昭62-264051号公報及び特開昭59-93448号公報等に開示されているポリアミドやポリイミド系のポリマーやスルホン系のポリマーを反射防止膜に使用した場合には、レジストとの界面部で混合が起こったり、酸性雰囲気や塩基性雰囲気の為、パターンの裾引きやパターンのアンダーカットが生じる等形状不良の問題がある。

【0006】

【発明の目的】本発明は上記した如き状況に鑑みなされ



〔1〕

【0009】〔式中、Xは $-O-SO_2-$ 、 $-O-CO-$ 又は $-CO-$ を表わし、 $R^1$ 及び $R^2$ は夫々独立して水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子又は水酸基を表わし、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ は夫々独立して

たもので、KrFエキシマレーザ光、ArFエキシマレーザ光等の遠紫外光リソグラフィを利用してレジストパターンを形成する際に、半導体基板からの反射による膜内多重反射の影響を防止する目的で使用する、半導体基板の表面に量産化対応が可能な反射防止膜を形成し得る新規な遠紫外光吸収材料と、この材料を用いるパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0007】

【発明の構成】上記目的を達成するため本発明は下記の構成から成る。

『(1)分子中にグリシジル基を1以上有する化合物1種以上と、下記一般式〔1〕

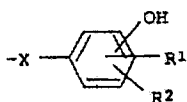
【0008】

〔化3〕

水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子又は下記一般式〔2〕

【0010】

〔化4〕



〔2〕

【0011】(式中、 $R^1$ 、 $R^4$ 及びXは前記と同じ。)で示される基を表わす(但し、 $R^3 \sim R^6$ の内、少なくとも一つは一般式〔2〕で示される基を表わす。又、一般式〔2〕で示される基が同時にアントラセン環の1位、8位及び9位に導入された化合物は除く。)]で示されるアントラセン誘導体1種以上と、これ等を溶解可能な溶剤と、から成る遠紫外光吸収材料。

【0012】(2)(i)半導体基板上に上記(1)に記載の遠紫外光吸収材料を塗布した後、加熱架橋反応させて成膜する工程と、(ii)(i)で得られた遠紫外光吸収材料膜の上にレジスト材料を塗布した後、ベークしてレジスト材料膜を形成する工程と、(iii)マスクを介してKrFエキシマレーザ光又は遠紫外光を露光した後加熱処理する工程と、(iv)アルカリ現像液で現像する工程と、から成るパターン形成方法。』

【0013】即ち、本発明者らはKrFエキシマレーザ光等の遠紫外光リソグラフィによりレジストパターンを形成する際に生じる、光の短波長化及びベース樹脂の高い光透過性に起因したレジスト膜内の多重反射を防止する目的で半導体基板表面に形成させる反射防止膜材料につき鋭意研究を重ねた結果、回転塗布による成膜制御性

に優れ、耐熱性に優れ、レジスト材料との界面部でレジスト材料と混ざり合わず、且つ300nm以下、特に248nm付近に強い吸収を有する等の条件を全て満足出来る本発明の遠紫外光吸収材料を見出し、本発明を完成させるに至った。

【0014】本発明に係る反射防止膜材料の構成成分としては、遠紫外光を吸収する事他、反射防止膜の耐熱性に寄与し、且つこの膜上に塗布するレジスト材料と界面部で混ざり合わない性質を付与出来る性質を持ち合わせる事が必要条件である。本発明者等は、これ等の条件を満足させる化合物として、グリシジル基を有する樹脂と加熱する事により架橋反応可能なフェノール性水酸基を1分子中に2個以上有し、且つ220~300nm付近に強い吸収を有するアントラセン骨格を分子中に有する一連の化合物に着目、更に前記熱架橋反応をより容易にさせる為、フェノール性水酸基のp-位、又はm-位にカルボニル基、カルボキシ基又はスルホニル基等の電子吸引基を導入させた上記一般式〔1〕で示される化合物に到達した。

【0015】尚、一般式〔1〕に於て、一般式〔2〕で示される基がアントラセン環の1位、8位及び9位に同

時に導入された化合物の場合には、グリシジル基を分子内に有する樹脂との架橋反応が進み難いため、所望の反射防止膜を形成し得ない。

【0016】一方、一般式〔1〕に於て、1以上のフェノール性水酸基がXに対してp-位及び／又はm-位にある場合には、グリシジル基を分子内に有する樹脂との架橋反応が著しく促進され、好ましい反射防止膜を得ることができる。

【0017】一般式〔1〕で示される化合物は例えば下記a)、b)又はc)等の方法により容易に合成し得

る。

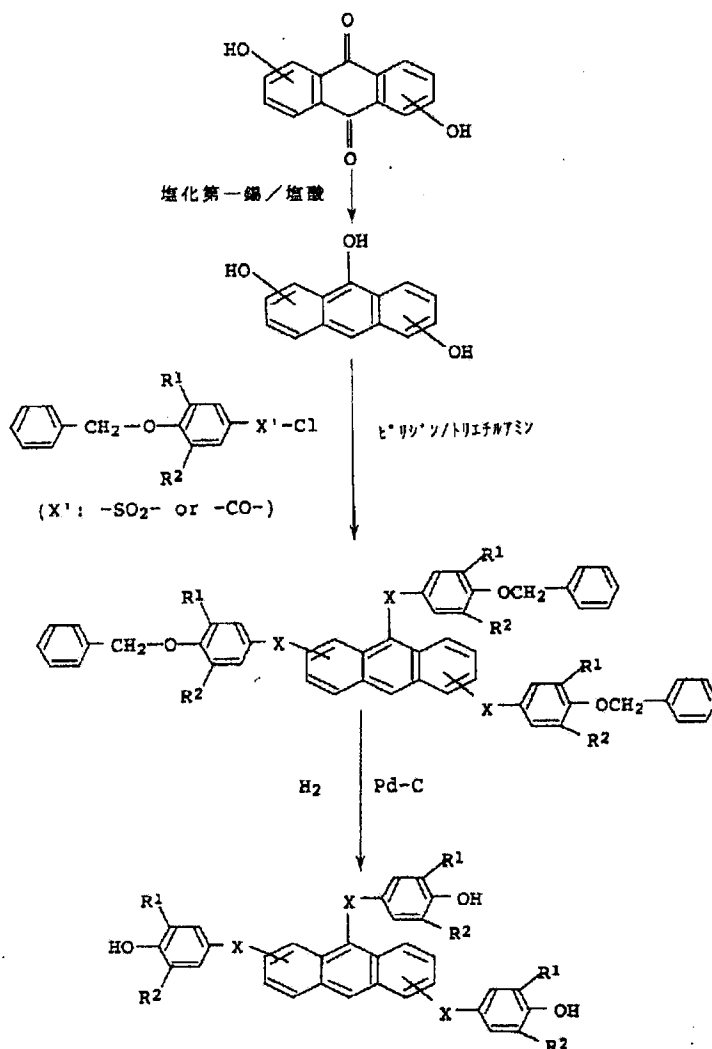
a) 方法-1

一般式〔1〕に於て、 $R^3$ が一般式〔2〕で示される基であり、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ が水素原子、アルキル基、ハロゲン原子又は一般式〔2〕で示される基であり、Xがカルボニルオキシ基又はスルホニルオキシ基である化合物の場合は、例えば下記反応スキーム1に従って容易に合成し得る。

【0018】

【式1】

〈反応スキーム1〉



【0019】即ち、先ず水酸基を1以上有するアントラキノン誘導体を5～20倍容量の酢酸又はプロピオン酸等に溶解させ、これに過剰の濃塩酸及び塩化第一錫を加えて10～120℃で還元反応させればアントラセントリオール誘導体が容易に得られる。

【0020】次に、得られたアントラセントリオール誘導体をこれに対して2倍モル以上（スキーム1の例示で

は3モル）のp-ベンジルオキシ安息香酸クロライド又はp-ベンジルオキシベンゼンスルホニルクロライド等と、2倍モル以上（スキーム1の例示では3モル）の塩基（例えば、トリエチルアミン、ピペリジン、NaOH、KOH、NaH等）の存在下、1～20倍容量の適当な有機溶剤（例えば、ピリジン、塩化メチレン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフラン等）中、0～150

℃で30分～20時間攪拌反応させれば水酸基が保護された（スキーム1の例示ではベンジル基で保護されている）目的化合物が得られる。

【0021】次いで、これを1～20倍容量の適当な有機溶剤（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、クロロホルム等）中、例えば、ラネーニッケル、パラジウム炭素等の触媒存在下、常圧～50Kg/cm<sup>2</sup>（水素初圧）、0～50℃で1～10時間水素添加反応させれば、目的とする一般式〔1〕で示される化合物が容易に

得られる。

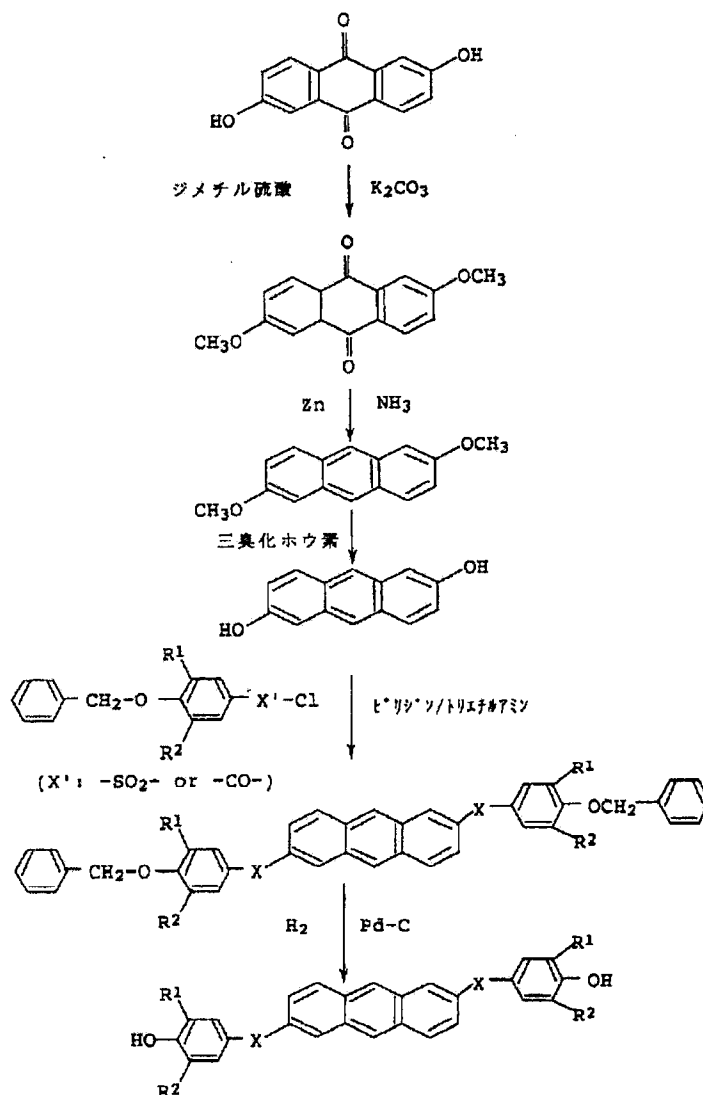
【0022】b) 方法-2

一般式〔1〕に於て、R<sup>3</sup>が水素原子であり、R<sup>4</sup>又はR<sup>6</sup>が一般式〔2〕で示される基であり、R<sup>5</sup>又はR<sup>4</sup>、及びR<sup>5</sup>が水素原子、アルキル基又はハロゲン原子であり、Xがカルボニルオキシ基又はスルホニルオキシ基である化合物の場合は、例えば下記反応スキーム2に従って合成する事が出来る。

【0023】

【式2】

〈反応スキーム2〉



【0024】即ち、先ず水酸基を2個有するアントラキノ誘導体、例えば2,6-ジヒドロキシアントラキノンを無水炭酸カリウム等脱酸剤の存在下、例えばジメチル硫酸等のアルキル化剤と反応させて水酸基を保護した後、亜鉛／アンモニア水で還元すれば2,6-位の水酸基が保護された、例えば2,6-ジメトキシアントラセンが得られ

る。次いでこの水酸基の保護基を例えば三臭化ホウ素等と反応させることにより脱離させて2,6-ジヒドロキシアントラセンとする。以下、上記a)の方法に於けるエステル化工程以降の操作法に準じて、p-ベンジルオキシ安息香酸クロライド又はp-ベンジルオキシベンゼンスルホニルクロライド等でエステル化し、更に水素添加反応に

より水酸基の保護基（ベンジル基）を外せば目的とする一般式〔1〕で示される化合物が容易に得られる。

【0025】c) 方法-3

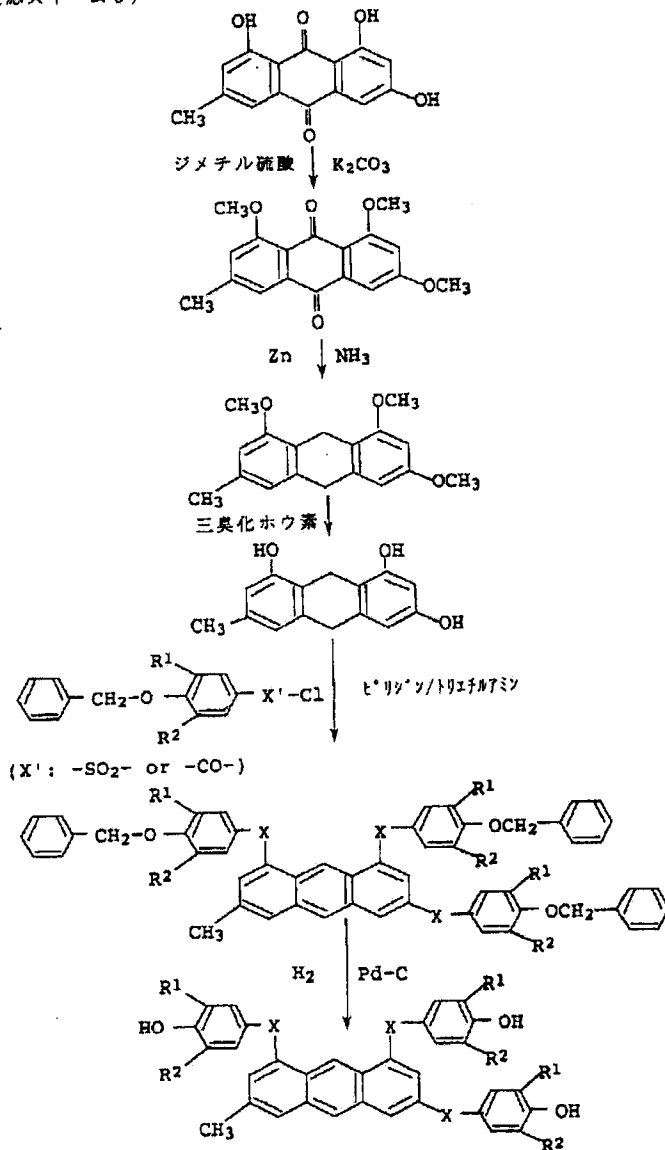
一般式〔1〕に於て、 $R^3$ が水素原子であり、 $R^4$ 及び $R^6$ が一般式〔2〕で示される基であり、 $R^5$ が水素原子、アルキル基、ハロゲン原子又は一般式〔2〕で示される

基であり、Xがカルボニルオキシ基又はスルホニルオキシ基である化合物の場合は、例えば下記反応スキーム3に従って合成する事が出来る。

【0026】

【式3】

（反応スキーム3）



【0027】即ち、先ず水酸基を3以上有するアントラキノ誘導体、例えば6-メチル-1,3,8-トリヒドロキシアントラキノを用いて、上記b)の方法の操作法に準じて水酸基をアルキルエーテル化した後、亜鉛／アンモニア水で還元すれば1,3,8-位の水酸基が保護された、例えば6-メチル-1,3,8-トリメトキシアントラセンが得られる。次いでこの水酸基の保護基を例えば三臭化ホウ素等と反応させる事により脱離させて6-メチル-1,3,8-トリヒドロキシアントラセンとする。これを更にp-ベンジルオキシ安息香酸クロライド又はp-ベンジルオキシベン

ゼンスルホニルクロライド等でエステル化した後、接触還元等により水酸基の保護基（ベンジル基）を脱離させれば目的とする一般式〔1〕で示される化合物が容易に得られる。

【0028】一般式〔1〕で示される化合物（以下、本発明に係る架橋剤と呼称することもある。）の具体例としては、例えば2,6,9-トリス（4-ヒドロキシベンゾイルオキシ）アントラセン、2,6,9-トリス（3,4-ジヒドロキシベンゾイルオキシ）アントラセン、2,6,9-トリス（3-ヒドロキシベンゾイルオキシ）アントラセン、2,6,9-ト





ゾイル) アントラセン、2,6-ビス(4-ヒドロキシベンゾイルオキシ)-9-(4-ヒドロキシベンゼンスルホニル)アントラセン、1,2-ビス(4-ヒドロキシベンゼンスルホニルオキシ)アントラセン、1,8-ビス(4-ヒドロキシ-3-メトキシベンゼンスルホニルオキシ)アントラセン、1,4-ビス(4-ヒドロキシベンゼンスルホニルオキシ)アントラセン等が挙げられるがこれ等に限定されるものではない。

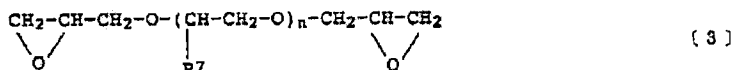
【0029】本発明の遠紫外光吸収材料は上記の本発明

に係る架橋剤1種以上の他に分子中にグリシジル基を有する化合物1種以上を構成成分として含む。

【0030】本発明に於て用いられる分子中にグリシジル基を有する化合物としては、成膜性に優れ、且つ加熱により共存する架橋剤と容易に架橋反応して耐熱性樹脂に変化するものであれば何れでも良いが例えば下記一般式【3】

【0031】

【化5】

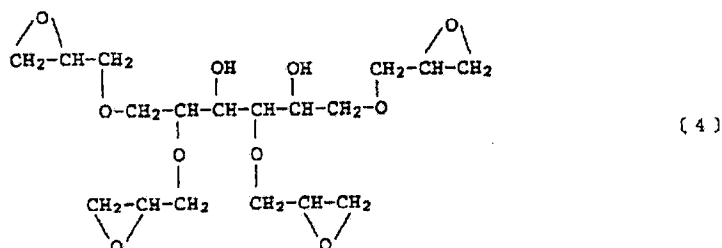


【0032】(式中、R<sup>7</sup>は水素原子又はメチル基を表わし、nは1~13の整数を表わす。)で示されるポリエチレングリコールジグリシジルエーテル又はポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、又は下記一般

式【4】

【0033】

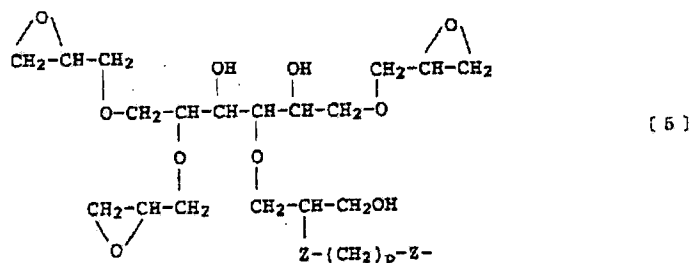
【化6】



【0034】で示されるソルビトールポリグリシジルエーテル、或いは下記一般式【5】

【0035】

【化7】

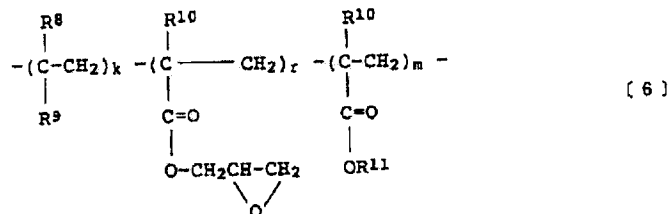


【0036】(式中、Zは-NH-又は-COO-を表わし、pは1~10の整数を表わす。)で示されるソルビトールポリグリシジルエーテル樹脂、又は下記一般式

【6】

【0037】

【化8】

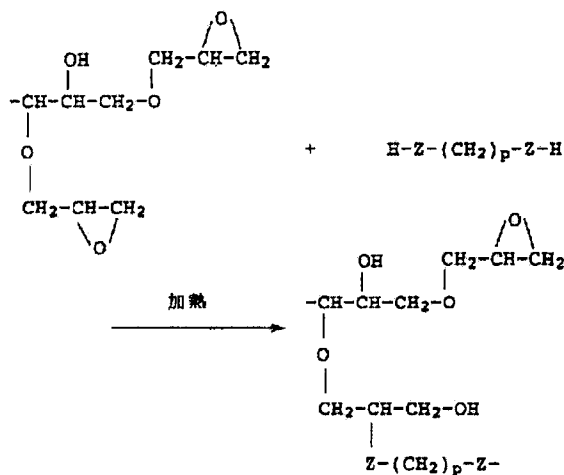


【0038】[式中、R<sup>8</sup>及びR<sup>10</sup>は夫々独立して水素原子又はメチル基を表わし、R<sup>9</sup>は水酸基又は-COO R<sup>12</sup>(R<sup>12</sup>は炭素数1~6のアルキル基を表わす。)を表わし、R<sup>11</sup>は水素原子、炭素数1~6のアルキル基(但し、R<sup>12</sup>のアルキル基とは異なる。)、ノルボルニル基、アダマンチル基、9-アントラセンメチル基、2,3-

ジヒドロキシプロピル基又は2-ヒドロキシエチル基を表わし、k及びrは1以上の整数(但し、r/k+r=0.1~0.9である。)を表わし、mは0又は1以上の整数(但し、m/k+r+m=0~0.5を表わす。)を表わす。]で示される樹脂等が挙げられるが勿論これ等に限定されるものではない。

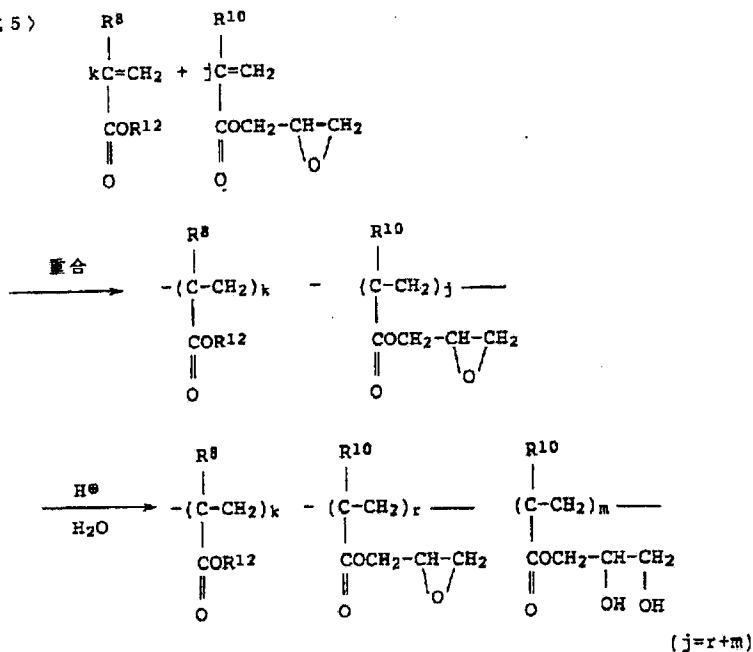
【0039】上記の分子中にグリシジル基を有する化合物の中、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル及びソルビトールポリグリシジルエーテルは市販品を容易に入手することが出来、一般式〔5〕で示される樹脂は下

〈式4〉



【0041】又、一般式〔6〕で示される樹脂は例えば下記式5で示される合成方法等により容易に得ることが出来る。

〈式5〉



【0043】上記一般式〔6〕で示される樹脂の合成法（重合法）は任意の割合の2種以上のモノマー（少なくとも1種はグリシジル基を分子中に有するモノマーである。）を、モノマーに対して1～10倍容量の適当な溶剤（例えば、トルエン、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン等）に溶解し、窒素気流下でモノマーに対して0.1～20重量%の重合開始剤〔例えば、

記式4の様にソルビトールポリグリシジルエーテルとアルキレンジカルボン酸又はアルキレンジアミンとを、加熱反応することにより容易に得られる。

【0040】

【式4】

【0042】

【式5】

アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）、2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオン酸メチル）、2,2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等〕の存在下、50～150℃で1～20時間反応させることにより行われ、反応後は高分子取得の常法に従って後処理することにより夫々の共重合体（樹脂）が得られる。更に

必要に応じて上記の重合条件で得られた共重合体を、共重合体に対して1～20倍容量の適当な溶剤（例えば、アセトン、1,4-ジオキサン、トルエン、テトラヒドロフラン、メタノール、エタノール、イソプロパノール等）に溶解し、共重合体に対して0.1～25重量%の適当な酸（例えば、塩酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸、シュウ酸等）の存在下、20～150℃で1～20時間攪拌反応させた後、高分子取得の常法に従って後処理することにより分子中に2以上の水酸基を有する樹脂を得ることが出来る。

【0044】本発明に於て用いられる分子中にグリシジル基を有する化合物（以下、本発明に係る樹脂と呼称することもある。）の具体例としては、例えばポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル）、ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル）、ポリ（メタクリル酸シクロヘキシル／メタクリル酸グリシジル）、ポリ（メタクリル酸 n-ブチル／メタクリル酸グリシジル）、ポリ（メタクリル酸 tert-ブチル／メタクリル酸グリシジル）、ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸 tert-ブチル）、ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル）、ポリ（メタクリル酸シクロヘキシル／メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル）、ポリ（アクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル）、ポリ（アクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル）、ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸ノルボルニル）、ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸アダマンチル）、ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸 9-アントラセンメチル）、ポリ（アクリル酸エチル／メタクリル酸グリシジル）、ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸 n-ブチル）、ポリ（メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル／メタクリル酸グリシジル）、ポリ（メタクリル酸メチル／アクリル酸グリシジル）、ポリ（ビニルアルコール／メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸メチル）等が挙げられるがこれ等に限定されるものではない。又、これ等の樹脂の中、ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸 9-アントラセンメチル）は250nm付近の光を比較的良好に吸収するので特に好ましい。

【0045】本発明の遠紫外光吸収材料に於て用いられる溶剤としては、本発明に係る架橋剤と、分子中にグリシジル基を有する化合物とを共に溶解し得るものであれば何れでも良いが、具体的には、例えばジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチル

エーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、2-ヘプタノン、N-メチルピロリドン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフルフリルアルコール、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、酢酸ブチル、メチルエチルケトン等が挙げられる。

【0046】本発明の遠紫外光吸収材料を用いてパターン形成を行うには、例えば以下の如く行えば良い。即ち、先ず本発明に係る遠紫外光吸収材料を下塗り剤としてアルミニウム、ポリシリコン、アルミニウム-シリコン等の高反射基板の上に厚みが50～500nm程度となる様に塗布し、これをオープン中で150～230℃、5～30分間、若しくはホットプレート上で150～230℃、1～2分間加熱して遠紫外光吸収材料膜を得る。次いでこの遠紫外光吸収材料膜の上に化学増幅型レジスト材料（ポジ型又はネガ型の何れも可能）を厚みが0.5～2μm程度となる様に塗布し、これをオープン中で70～130℃、10～30分間、若しくはホットプレート上で70～130℃、1～2分間プレバークする。次いで目的のパターン形成をする為のマスクを上記のレジスト膜にかざし、300nm以下の遠紫外光を露光量1～100mJ/cm<sup>2</sup>程度となるように照射した後、ホットプレート上で70～150℃、1～2分間バークする。

【0047】更に0.1～5%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液等の現像液を用い、0.5～3分間程度、ディップ法、パドル法、スプレー法等の常法により現像すれば、基板上に目的のパターンが形成される。

【0048】本発明の遠紫外光吸収材料に於ける、分子中にグリシジル基を有する化合物と本発明に係る架橋剤との混合比率としては前者1重量（グリシジル基を有する化合物を2種以上使用した場合はその合計重量）に対して後者は0.1～1重量程度、より好ましくは0.15～0.7重量程度（何れも、本発明に係る架橋剤を2種以上使用した場合はその合計重量）が挙げられる。又、本発明の遠紫外光吸収材料中の溶剤の量としては、分子中にグリシジル基を有する化合物と本発明に係る架橋剤とを溶解して得られる遠紫外光吸収材料を基板上に塗布する際に支障を来さない量であれば特に限定される事なく挙げられるが、通常グリシジル基を有する化合物1重量（グリシジル基を有する化合物を2種以上使用した場合はその合計重量）に対して1～50重量、好ましくは10～25重量（何れも、2種以上の溶剤を使用した場合はその合計重量）が挙げられる。

【0049】尚、本発明の遠紫外光吸収材料を下塗り剤として用いるパターン形成方法に於て使用されるレジスト材料は、ポジ型作用する化学増幅型レジスト材料でもネガ型作用する化学増幅型レジスト材料でも、何れでも良い。又、本発明の遠紫外光吸収材料を下塗り剤として

用いるパターン形成方法に於いて使用される現像液としては、例えばポジ型のレジスト材料の場合には使用するレジスト材料の樹脂成分のアルカリ現像液に対する溶解性に依じて、未露光部は殆ど溶解されず、露光部は溶解されるような適当な濃度のアルカリ現像液を選択すれば良いが、通常0.01~20%の範囲から選択される。又、使用されるアルカリ溶液としては、例えばTMAH、コリン、トリエタノールアミン等の有機アミン類、例えばNaOH、KOH等の無機アルカリ類を含む溶液等が挙げられる。

【0050】本発明の遠紫外光吸収材料は、分子中にグリシジル基を有する化合物と、本発明に係る架橋剤及び溶剤を主たる構成成分とするが、必要に応じてこれ等に更に遠紫外光を吸収する遠紫外光吸収剤〔例えば、9-アントラセンメタノール、9-(2-メトキシエトキシ)メチルアントラセン、9-(2-エトキシエトキシ)メチルアントラセン、酢酸 9-アントラセンメチル、プロピオン酸 9-アントラセンメチル、マロン酸ジ(9-アントラセンメチル)、テレフタル酸ジ(9-アントラセンメチル)、1,2,10-トリアセトキシアントラセン、1,5,9-トリアセトキシアントラセン、2,6,9-トリアセトキシアントラセン、1,5,9-トリベンゾイルオキシアントラセン、1,2,10-

-トリベンゾイルオキシアントラセン、2,6,9-トリベンゾイルオキシアントラセン等が挙げられる。〕、塗布特性を向上させる市販の界面活性剤〔例えば、各種ノニオン系や含フッ素ノニオン系の界面活性剤等が挙げられる。〕等の中から適宜1種以上を添加しても一向に差し支えない。

【0051】

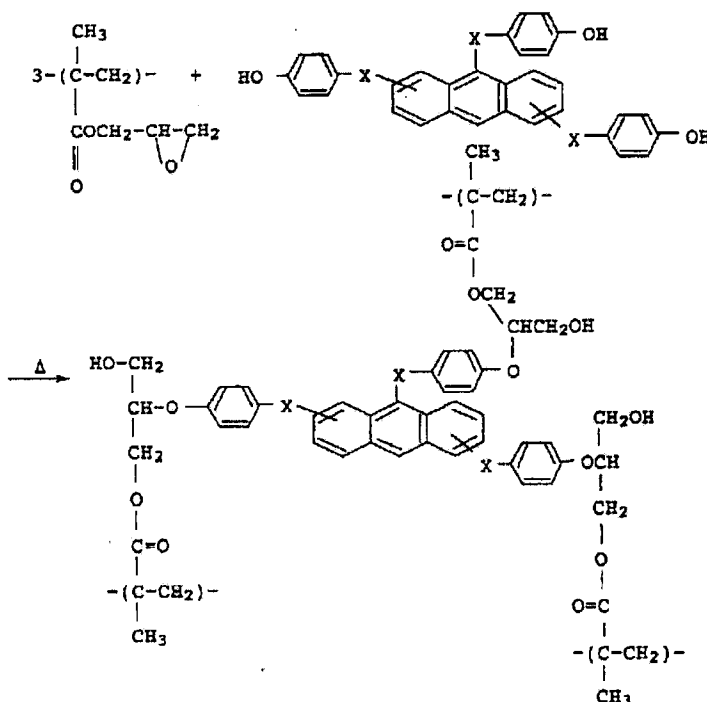
【作 用】本発明に係る遠紫外光吸収材料を半導体基板上に回転塗布し、例えば150°C以上に加熱すると、下記式6に従って分子中にグリシジル基を有する化合物と本発明に係る架橋剤との間で架橋反応が生じ、耐熱性に優れた反射防止膜となる。

【0052】尚、本発明に係る架橋剤及びグリシジル基(エポキシ基)を分子中に有する樹脂は何れもアセトンやレジスト溶剤(例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等)に可溶であるが、下記式6に従ってこれらの化合物が架橋反応した結果得られる反射防止膜はこれらの溶剤に不溶となっている。

【0053】

【式6】

(式6)



【0054】ここで加熱条件に関しては特に制限はなく、分子中にグリシジル基を有する化合物と本発明に係る架橋剤との間で架橋反応が生じれば良い。

【0055】次いで、この反射防止膜の表層に、例えばKrFエキシマレーザ用レジスト材料を回転塗布し、ベークしてレジスト膜を形成させた後、KrFエキシマレーザ光等の遠紫外光を露光すると反射防止膜に含有され

るアントラセン環に起因してレジスト膜を透過したKrFエキシマレーザ光等の遠紫外光は吸収され、半導体基板からの反射が防止される。その結果、従来この分野に於いて問題となっていた膜内多重反射の影響が完全に抑制出来、膜厚に差がある段差を有する半導体基板上でのレジストパターン形成でも反射の影響による寸法変動は全く生じない。

【0056】更にこの反射防止膜はレジスト溶剤に溶解しない為、レジストとの界面部で混ざり合わず、パターンの解像性に影響を与えない。

【0057】尚、本発明に係る架橋剤に類似した化合物として、本発明に係る一般式〔2〕で示される基がアントラセン環の1位、8位及び9位に同時に導入された化合物、例えば1,8,9-トリス(4-ヒドロキシベンゾイルオキシ)アントラセンや1,8,9-トリス(2-ヒドロキシベンゾイルオキシ)アントラセン等が知られている(西独公開特許第2,257,442号)。これらの化合物の場合は立体的な障害や強い分子内水素結合に起因して上記のグリシジル基を分子内に有する樹脂と加熱しても架橋反応が進み難い為、アセトンやレジスト溶剤に対する溶解性がそのまま維持される。それ故、これを反射防止膜として使用した場合には界面部でレジストと混和してしまうので反射防止膜としては到底使用し得ない。

【0058】以下に合成例、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれ等により何等制約を受けるものではない。

【0059】

【実施例】

合成例1 2,6,9-トリス(4-ヒドロキシベンゾイルオキシ)アントラセンの合成

(1)塩化ベンジル 190g(1.5モル)、p-ヒドロキシ安息香酸 200g(1.2モル)及び炭酸カリウム 165g(1.2モル)をアセトン 1200ml中に懸濁させ、12時間搅拌、還流、反応させた。冷却後析出物を濾別し、濾液を400ml迄濃縮して、水1000mlを注入し、搅拌、静置後、分液した。有機層を濃縮し、残渣を水酸化ナトリウム 60g(1.5モル)、水 1000ml及びエタノール 500mlから成る溶液に添加し、4時間搅拌して溶解させた。次いで濃塩酸 200mlを注入し、pH1として析出物を濾取し、水洗次いでエタノール洗浄後減圧乾燥して、4-ベンジルオキシ安息香酸 195gを白色結晶として得た。mp. 191.2~192.6°C。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm( $\text{CDCl}_3$ -DMSO- $d_6$ ) : 5.10(2H, s,  $\text{ArCH}_2$ ), 6.92(2H, d,  $J=8\text{Hz}$ , Ar 3-H, 5-H), 7.13~7.51(5H, m, 芳香環水素), 7.86(2H, d,  $J=8\text{Hz}$ , Ar 2-H, 6-H), 8.65(1H, bs, OH).  
IR(KBr錠)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  : 1675(COOH).

【0060】(2)上記(1)で得た4-ベンジルオキシ安息香酸 16g(70ミリモル)を塩化メチレン 50mlに懸濁させ、これに塩化チオニル 20.6g(173ミリモル)を注入し、更にN,N-ジメチルホルムアミド2滴を添加して45~50°Cで1時間搅拌反応させた後、室温で一夜放置した。一夜放置後、溶剤を留去し、残渣の4-ベンジルオキシ安息香酸クロライド 17.3gを白色結晶として得た。

【0061】(3)2,6-ジヒドロキシ-9-アントロン 5g(22ミリモル)をピリジン 110mlとトリエチルアミン 8.8gの混合溶液に溶解し、これに上記(2)で得た4-ベンジルオキシ安息香酸クロライド 17.0g(69ミリモ

ル)を少量づつ添加した。次いで 100°Cで5時間搅拌反応させ、室温迄冷却後、反応液を1N塩酸 600ml中に注入し、塩化メチレン 250mlで抽出した。塩化メチレン層を1N塩酸 600mlで1回、飽和食塩水 500mlで3回洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾別後、溶剤を留去し、残渣油状物 26gをn-ヘキサン/テトラヒドロフラン混液(1/2[V/V])から結晶化させ、2,6,9-トリス(4-ベンジルオキシベンゾイルオキシ)アントラセン 7.45gを黄色結晶として得た。mp. 219~221°C。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm( $\text{CDCl}_3$ ) : 5.15(2H, s,  $\text{ArCH}_2$ ), 5.17(2H, s,  $\text{ArCH}_2$ ), 5.20(2H, s,  $\text{ArCH}_2$ ), 7.03~8.40(34H, m, 芳香環水素).

IR(KBr錠)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  : 1728(COO-).

【0062】(4)上記(3)で得た2,6,9-トリス(4-ベンジルオキシベンゾイルオキシ)アントラセン 6.2g(7.3ミリモル)をテトラヒドロフラン 250mlに溶解させた後、5%パラジウム-炭素 11.5gを添加し常温常圧接触還元を行った。6時間還元した後、触媒を濾別し、濾液を濃縮し、残渣の黄色結晶 4.2gをn-ヘキサン/テトラヒドロフラン混液(1/5[V/V])から再結晶して2,6,9-トリス(4-ヒドロキシベンゾイルオキシ)アントラセン 3.0gを淡黄色結晶として得た。mp. 238°C(分解)。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm(DMSO- $d_6$ ) : 6.90~7.04(6H, m, (Ar 3'-H, 5'-H)  $\times$  3), 7.50~8.29(12H, m, アントラセン環 1-H, 3-H, 4-H, 5-H, 7-H, 8-H及び(Ar 2'-H, 6'-H)  $\times$  3), 8.67(1H, s, アントラセン環 10-H), 10.60(3H, bs, OH  $\times$  3).

IR(KBr錠)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  : 3392(OH), 1699(COO-).

【0063】合成例2 2,6-ビス(4-ヒドロキシベンゾイルオキシ)アントラセンの合成

(1)2,6-ジヒドロキシ-9,10-アントラキノン 3g(12.5ミリモル)及び無水炭酸カリウム 23gをアセトン 400mlに懸濁させ、室温でジメチル硫酸 20g(158ミリモル)を注入した後、6時間搅拌、還流、反応させた。室温で一夜放置後、反応液を冷水 850ml中に注入し、析出物を濾取、乾燥して粗結晶 3.1gを暗褐色結晶として得た。次いで粗結晶をベンゼンから再結晶して2,6-ジメトキシ-9,10-アントラキノン 2.7gを黄褐色結晶として得た。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm(DMSO- $d_6$ ) : 3.97(6H, s,  $\text{CH}_3$   $\times$  2), 7.43(2H, d,  $J=8\text{Hz}$ , アントラキノン環 3-H, 7-H), 7.61(2H, s, アントラキノン環 1-H, 5-H), 8.17(2H, d,  $J=8\text{Hz}$ , アントラキノン環 4-H, 8-H).

IR(KBr錠)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  : 1668(C=O).

【0064】(2)上記(1)で得た2,6-ジメトキシ-9,10-アントラキノン 2.7g(10ミリモル)を25%アンモニア水 92mlに懸濁させ、これに亜鉛末 10.2g(156ミリモル)及び硫酸銅・5水和物 130mgを添加し、70°Cで7時間搅拌反応させた。冷却後、反応液を1N硫酸 40mlで中和し、塩化メチレン及び水を注入して搅拌し、不溶物

を濾別後、濾液を分液して有機層を得た。有機層を水洗した後、濃縮して得た粗結晶 2.2 g をメタノールから再結晶して2,6-ジメトキシアントラセン 1.3 g を黄褐色晶として得た。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) : 3.80 (6H, s,  $\text{CH}_3$   $0 \times 2$ ), 6.51~8.20 (8H, m, アントラセン環水素)。

IR (KBr錠)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  : 1613, 1577。

【0065】(3)上記(2)で得た2,6-ジメトキシアントラセン 1.22 g (5.1ミリモル)を塩化メチレン 30mlに懸濁させ、三臭化ホウ素 3.2 g (12.8ミリモル)の塩化メチレン (10ml)溶液を $-60^\circ\text{C}$ で滴下した。滴下後、反応液を徐々に室温に戻し、一夜放置後、冷水 200ml中に注入して、析出晶を濾取し、水洗、乾燥して粗2,6-ジヒドロキシアントラセン 0.85 g を黄褐色晶として得た。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm ( $\text{DMSO}-d_6$ ) : 6.07~8.15 (8H, m, アントラセン環水素), 9.65 (2H, bs,  $\text{OH} \times 2$ )。

【0066】(4)上記(3)で得た2,6-ジヒドロキシアントラセン 0.82 g (3.9ミリモル)をピリジン 15mlに溶解し、これに合成例1の(2)で得た4-ベンジルオキシ安息香酸クロライド 2.12 g (8.58ミリモル)を添加した後、トリエチルアミン 1 g を $20^\circ\text{C}$ で滴下した。次いで $90 \sim 95^\circ\text{C}$ で8時間反応させ、冷却後、希塩酸 400ml中に反応液を注入し、塩化メチレン抽出した。有機層を水洗した後、溶剤を留去し、得られた粗油状物をカラム分離 [充填剤：ワコーゲル C-200 (和光純薬工業(株)商品名) ; 溶離液： $n$ -ヘキサン/塩化メチレン=7/1 $\rightarrow$ 2/1 $\rightarrow$ 1/1 $\rightarrow$ 1/2]して2,6-ビス(4-ベンジルオキシベンゾイルオキシ)アントラセン 0.56 g を黄色粉末晶として得た。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) : 5.09 (2H, s,  $\text{CH}_2$ ), 5.17 (2H, s,  $\text{CH}_2$ ), 6.82~8.66 (26H, m, 芳香環水素)。

IR (KBr錠)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  : 1732 (C=O-)。

【0067】(5)上記(4)で得た2,6-ビス(4-ベンジルオキシベンゾイルオキシ)アントラセン 0.56 g (0.88ミリモル)を用いて合成例1の(4)と同様にして接触還元及び後処理を行い、2,6-ビス(4-ヒドロキシベンゾイルオキシ)アントラセン 0.36 g を淡黄色結晶として得た。mp.  $324^\circ\text{C}$  (分解)。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm ( $\text{DMSO}-d_6$ ) : 6.63~8.97 (16H, m, 芳香環水素), 10.48 (2H, bs,  $\text{OH} \times 2$ )。

IR (KBr錠)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  : 3405 (OH), 1701 (C=O-)。

【0068】合成例3 1,5,9-トリス(4-ヒドロキシベンゾイルオキシ)アントラセンの合成

(1)1,5-ジヒドロキシアントラキノン10 g (41.6ミリモル)及び塩化第一錫 45 g (237ミリモル)を酢酸 150mlに懸濁させ、これに $16 \sim 20^\circ\text{C}$ で濃塩酸 90mlを注入して4時間攪拌、還流、反応させた。室温で一夜放置した後、 $5^\circ\text{C}$ に冷却し、析出晶を濾取、水洗、乾燥して1,5-ジヒドロキシ-9-アントロン 8.0 g を暗褐色針状晶として得た。mp.  $231 \sim 233^\circ\text{C}$ 。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm ( $\text{DMSO}-d_6$ ) : 4.20 (2H, s,  $\text{CH}_2$ ), 6.87 (1H, d,  $J=8\text{Hz}$ , アントラセン環 6-H), 7.09 (1H, d,  $J=8\text{Hz}$ , アントラセン環 2-H), 7.19 (1H, d,  $J=8\text{Hz}$ , アントラセン環 4-H), 7.35 (1H, t,  $J=8\text{Hz}$ , アントラセン環 7-H), 7.57 (1H, t,  $J=8\text{Hz}$ , アントラセン環 3-H), 7.69 (1H, d,  $J=8\text{Hz}$ , アントラセン環 8-H), 10.23 (1H, bs, 5-OH), 12.97 (1H, s, 1-OH)。

IR (KBr錠)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  : 3338 (OH), 1633 (C=O-)。

【0069】(2)上記(1)で得た1,5-ジヒドロキシ-9-アントロン 2.3 g (10ミリモル)をピリジン 45mlとトリエチルアミン 3.6 g の混液に溶解し、これに合成例1の(2)で得られた4-ベンジルオキシ安息香酸クロライド 8 g を少量づつ添加し、 $90^\circ\text{C}$ で5時間攪拌反応させた。

室温で一夜放置後、反応液を1 N塩酸 300ml中に注入し、塩化メチレンで抽出した。有機層を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶剤を留去し、残渣をカラム分離 [充填剤：ワコーゲル C-200 (和光純薬工業(株)商品名) ; 溶離液： $n$ -ヘキサン/塩化メチレン=1/1 $\rightarrow$ 1/3]して1,5,9-トリス(4-ベンジルオキシベンゾイルオキシ)アントラセン 2.0 g を黄色結晶として得た。

mp.  $240 \sim 242^\circ\text{C}$ 。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) : 5.00 (2H, s,  $\text{CH}_2$ ), 5.03 (2H, s,  $\text{CH}_2$ ), 5.23 (2H, s,  $\text{CH}_2$ ), 6.67~8.54 (34H, m, 芳香環水素)。

IR (KBr錠)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  : 1735 (C=O-)。

【0070】(3)上記(2)で得た1,5,9-トリス(4-ベンジルオキシベンゾイルオキシ)アントラセン 1 g (1.14ミリモル)を用いて合成例1の(4)と同様にして接触還元及び後処理を行い、得られた粗結晶 0.7 g をテトラヒドロフラン/ $n$ -ヘキサン混液から再結晶して1,5,9-トリス(4-ヒドロキシベンゾイルオキシ)アントラセン0.5 g を淡黄色結晶として得た。mp.  $326^\circ\text{C}$ 。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm ( $\text{DMSO}-d_6$ ) : 6.55~7.06 (6H, m, ベンゼン環 (3-H, 5-H)  $\times 3$ ), 7.32~8.23 (12H, m, アントラセン環 2-H, 3-H, 4-H, 6-H, 7-H, 8-H 及びベンゼン環 (2-H, 6-H)  $\times 3$ ), 8.65 (1H, s, アントラセン環 10-H), 10.41 (3H, bs,  $\text{OH} \times 3$ )。

IR (KBr錠)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  : 3408 (OH), 1702 (C=O-)。

【0071】合成例4 1,2,10-トリス(4-ヒドロキシベンゾイルオキシ)アントラセンの合成

(1)1,2-ジヒドロキシ-10-アントロン 2.26 g と合成例1の(2)で得られた4-ベンジルオキシ安息香酸クロライド 8 g を用いて合成例1の(3)と同様にして反応及び後処理を行い、得られた粗結晶 3.5 g をカラム分離 [充填剤：ワコーゲル C-200 ; 溶離液： $n$ -ヘキサン/塩化メチレン=4/1 $\rightarrow$ 2/1 $\rightarrow$ 1/1 (V/V)]して、1,2,10-トリス(4-ベンジルオキシベンゾイルオキシ)アントラセン 1.6 g を黄色結晶として得た。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) : 5.09 (2H, s,  $\text{CH}_2$ ), 5.16 (2H, s,  $\text{CH}_2$ ), 5.23 (2H, s,  $\text{CH}_2$ ), 6.91~8.44 (34H, m, アントラセン環水素)。

IR (KBr錠)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  : 1740 (C=O-)。

【0072】(2)上記(1)で得た 1,2,10-トリス(4-ベ

ンジロキシベンゾイルオキシ) アントラセン 1.54 g (1.8ミリモル) を用いて合成例 1 の(4)と同様にして接触還元及び後処理を行い、得られた粗結晶 0.92 g をテトラヒドロフラン/n-ヘキサン混液から再結晶して、1,2,10-トリス (4-ヒドロキシベンゾイルオキシ) アントラセン 0.5 g を淡黄色結晶として得た。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm (DMSO- $d_6$ ) : 6.79~7.08 (6H, m, ベンゼン環 (3-H, 5-H)  $\times$  3), 7.49~8.29 (12H, m, ベンゼン環 (2-H, 6-H)  $\times$  3 及びアントラセン環 3-H, 4-H, 5-H, 6-H, 7-H, 8-H), 8.59 (1H, s, アントラセン環 9-H), 10.59 (3H, bs, OH  $\times$  3).  
IR (KBr錠)  $\nu$  cm $^{-1}$  : 3413 (OH), 1706 (COO-).

【0073】合成例 5 2,6,9-トリス (4-ヒドロキシ-3-メトキシベンゾイルオキシ) アントラセンの合成  
(1) 4-ヒドロキシ-3-メトキシ安息香酸 25 g (0.15モル) をエタノール 150ml に懸濁し、これに 2 N 水酸化ナトリウム水溶液 74.3 g (0.15モル) 及び塩化ベンジル 56.5 g (0.45モル) を加えて 1 時間攪拌還流させた後、5 N 水酸化ナトリウム水溶液 150ml を攪拌還流下に滴下し、滴下後更に 1 時間攪拌還流させた。反応後、溶剤を留去して残渣に水 300ml を注入し、濃塩酸で pH 1 とした後、析出晶を濾取、水洗、乾燥して 4-ベンジルオキシ-3-メトキシ安息香酸 22.1 g を淡黄色結晶として得た。mp. 171~172.5°C。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm (DMSO- $d_6$ ) : 3.81 (3H, s, CH $_3$  O), 5.16 (2H, s, CH $_2$ ), 7.13 (1H, d, J=8Hz, Ar 5-H), 7.33~7.44 (5H, m, 芳香環水素), 7.47 (1H, d, J=2Hz, Ar 2-H), 7.54 (1H, dd, J=2Hz 及び 8Hz, Ar 6-H).  
IR (KBr錠)  $\nu$  cm $^{-1}$  : 1676 (COOH).

【0074】(2) 上記(1)で得た 4-ベンジルオキシ-3-メトキシ安息香酸 22.3 g (86.3ミリモル) と塩化チオニル 30.8 g (0.26モル) から成る懸濁液を徐々に加温し、60~65°C で 2 時間攪拌反応させた。反応後、反応液を濃縮し 4-ベンジルオキシ-3-メトキシ安息香酸クロライド 23.4 g を淡黄色鱗片状晶として得た。mp. 63~65°C。

【0075】(3) 上記(2)で得た 4-ベンジルオキシ-3-メトキシ安息香酸クロライド 10.1 g (36.4ミリモル) と 2,6-ジヒドロキシ-9-アントロン 2.2 g (11ミリモル) とを用いて合成例 1 の(3)と同様にして反応及び後処理を行い、2,6,9-トリス (4-ベンジルオキシ-3-メトキシベンゾイルオキシ) アントラセン 7.8 g を淡黄色結晶として得た。mp. 186~189°C。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm (CDCl $_3$ ) : 3.96 (3H, s, CH $_3$  O), 3.99 (3H, s, CH $_3$  O), 4.00 (3H, s, CH $_3$  O), 5.25 (2H, s, Ar-CH $_2$ ), 5.27 (2H, s, Ar-CH $_2$ ), 5.29 (2H, s, Ar-CH $_2$ ), 6.93~8.09 (30H, m, ベンゼン環水素), 8.39 (1H, s, アントラセン環 10-H).  
IR (KBr錠)  $\nu$  cm $^{-1}$  : 1736 (COO-).

【0076】(4) 上記(3)で得た 2,6,9-トリス (4-ベンジルオキシ-3-メトキシベンゾイルオキシ) アントラセン 2.4 g (2.52ミリモル) を用いて合成例 1 の(4)と同

様にして接触還元及び後処理を行い、得られた粗結晶 1.6 g をテトラヒドロフラン/n-ヘキサン混液から再結晶して 2,6,9-トリス (4-ヒドロキシ-3-メトキシベンゾイルオキシ) アントラセン 0.9 g を微黄色結晶として得た。mp. 206°C (分解)。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm (DMSO- $d_6$ ) : 3.94 (3H, s, CH $_3$  O), 3.97 (3H, s, CH $_3$  O), 3.98 (3H, s, CH $_3$  O), 7.01~8.39 (15H, m, ベンゼン環水素), 8.78 (1H, s, アントラセン環 10-H), 10.33 (3H, bs, OH  $\times$  3).

IR (KBr錠)  $\nu$  cm $^{-1}$  : 3374 (OH), 1728 (COO-).

【0077】合成例 6 1,2,10-トリス (4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸ナトリウム) アントラセンの合成

(1) 水酸化ナトリウム 9.61 g (0.24モル) を水 55ml に溶解させ、これに p-ヒドロキシベンゼンスルホン酸ナトリウム 40 g (0.17モル) を懸濁させた。次いで塩化ベンジル 27.6 g (0.22モル) のエタノール (35ml) 溶液を滴下し、5 時間攪拌還流反応させた。室温で一夜放置し、析出晶を濾取、水洗、乾燥して 4-ベンジルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム 35.2 g を白色結晶として得た。

【0078】(2) 上記(1)で得た 4-ベンジルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム 30 g (105ミリモル) を塩化チオニル 46 g (387ミリモル) 中に 45°C 以下で徐々に添加し、これに N,N-ジメチルホルムアミド 0.5 g を注入した後、50~60°C で 3.5 時間、次いで 4 時間攪拌還流反応させた。室温で一夜放置後、溶剤を留去し、残渣の 4-ベンジルオキシベンゼンスルホンクロライド 29.1 g を白色結晶として得た。mp. 95~97.5°C。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm (DMSO- $d_6$ ) : 5.10 (2H, s, Ar-CH $_2$ ), 6.95 (2H, d, J=8.8Hz, 芳香環 2-H, 6-H), 7.29~7.43 (5H, m, 芳香環水素), 7.54 (2H, d, J=8.8Hz, 芳香環 3-H, 5-H).

IR (KBr錠)  $\nu$  cm $^{-1}$  : 1370, 1190, 1170.

【0079】(3) 1,2-ジヒドロキシ-10-アントロン 4 g (17.7ミリモル) を塩化メチレン 100ml に懸濁させ、これにトリエチルアミン 6.2 g (61ミリモル) を注入し、これに上記(2)で得た 4-ベンジルオキシベンゼンスルホンクロライド 15.8 g (58ミリモル) を 5~10°C で少量づつ添加し、18~23°C で 5 時間攪拌反応後、室温で一夜放置した。反応液を塩化メチレン 50ml で抽出し、塩化メチレン層を 0.1 N 塩酸 70ml で 1 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 70ml で 1 回、水 70ml で 1 回洗浄後無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾別後、溶剤留去し、得られた残渣油状物 18 g をカラム分離

〔充填剤：ワコーゲル C-200 (和光純薬工業(株)商品名) ; 溶離液：n-ヘキサン/塩化メチレン=4/1 $\rightarrow$ 3/1 $\rightarrow$ 2/1 (V/V)〕して 1,2,10-トリス (4-ベンジルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム) アントラセン 5.75 g を黄色結晶として得た。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm (CDCl $_3$ ) : 5.07 (2H, s, ArCH $_2$ ), 5.18 (4H, s, ArCH $_2$   $\times$  2), 6.82~8.05 (33H, m, 芳香環水素、但し、芳香

環 H-10を除く), 8.49 (1H, s, 芳香環 H-10).

IR (KBr錠)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 1370, 1195, 1170.

【0080】(4)上記(3)で得た1,2,10-トリス(4-ベンジルオキシベンゼンスルホニルオキシ)アントラセン 3.8 g (4ミリモル)をテトラヒドロフラン 80mlに溶解させた後、5%パラジウム-炭素 10gを添加し常温常圧接触還元を行った。5時間還元した後、触媒を濾出し、濾液を濃縮して得られた残渣の橙色油状物 1.7gをカラム分離〔充填剤: ワコーゲル C-200; 溶離液: 塩化メチレン/メタノール=20/1 (V/V)〕して、1,2,10-トリス(4-ヒドロキシベンゼンスルホニルオキシ)アントラセン 0.85gを黄色結晶として得た。<sup>1</sup>HNMR  $\delta$  ppm (7 $\epsilon$ ト $\nu$ -d<sub>6</sub>): 6.89~8.14 (18H, m, 芳香環水素、但し、芳香環 H-10を除く), 8.44 (1H, s, 芳香環 H-10), 9.74 (1H, b s, OH).

IR (KBr錠)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 3440 (OH), 1370, 1190, 1167.

【0081】合成例7 1,5,9-トリス(4-ヒドロキシベンゼンスルホニルオキシ)アントラセンの合成

(1)合成例3の(1)で得た1,5-ジヒドロキシ-9-アントロン 1.5g (6.6ミリモル)を塩化メチレン 40ml中に溶解させ、10℃以下でトリエチルアミン 2.33g (23ミリモル)を添加した後、合成例6の(2)で得られた4-ベンジルオキシベンゼンスルホニルクロライド 5.9g (20.8ミリモル)を8~12℃で少量ずつ添加し、合成例6の(3)と同様にして反応及び後処理を行い、得られた粗油状物 5.2gをカラム分離〔充填剤: ワコーゲル C-200 (和光純薬工業(株)商品名); 溶離液: n-ヘキサン/塩化メチレン=8/1→4/1→1/1→1/2 (V/V)〕して1,5,9-トリス(4-ベンジルオキシベンゼンスルホニルオキシ)アントラセン 1.8gを橙黄色結晶として得た。

<sup>1</sup>HNMR  $\delta$  ppm (CDCl<sub>3</sub>): 4.85 (2H, s, ArCH<sub>2</sub>), 5.02 (2H, s, ArCH<sub>2</sub>), 5.11 (2H, s, ArCH<sub>2</sub>), 6.69, 6.88, 6.95 (各2H, 各d, 各J=8.6Hz (ベンゼン環 3-H, 5-H) × 3), 7.02~7.87 (27H, m, (ベンゼン環 2-H, 6-H) × 3), ArCH<sub>2</sub> × 3 及びアントラセン環 2-H, 3-H, 4-H, 6-H, 7-H, 8-H), 8.38 (1H, s, アントラセン環 10-H).

IR (KBr錠)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 1378, 1192, 1170.

【0082】(2)上記(1)で得た1,5,9-トリス(4-ベンジルオキシベンゼンスルホニルオキシ)アントラセン 0.5g (0.5ミリモル)を用いて合成例6の(4)と同様にして接触還元及び後処理を行い、濃縮残渣の1,5,9-トリス(4-ヒドロキシベンゼンスルホニルオキシ)アントラセン 0.18gを微黄色結晶として得た。

<sup>1</sup>HNMR  $\delta$  ppm (7 $\epsilon$ ト $\nu$ -d<sub>6</sub>): 6.55, 6.72, 6.77 (各2H, 各d, 各J=8.6Hz, (ベンゼン環 3-H, 5-H) × 3), 7.09~7.89 (12H, m, アントラセン環 2-H, 3-H, 4-H, 6-H, 7-H, 8-H 及びベンゼン環 (2-H, 6-H) × 3), 8.28 (1H, s, アントラセン環 10-H), 9.62 (3H, s, OH × 3).

IR (KBr錠)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 3418 (OH), 1367, 1192, 1167.

【0083】合成例8 2,6,9-トリス(4-ヒドロキシベ

ンゼンスルホニルオキシ)アントラセンの合成

(1)2,6-ジヒドロキシ-9-アントロン 1g (4.4ミリモル)をピリジン 20ml及び塩化メチレン 27ml中に溶解させ、10℃以下でトリエチルアミン 1.56gを添加した後、合成例6の(2)で得た4-ベンジルオキシベンゼンスルホニルクロライド 3.94g (13.9ミリモル)を8~12℃で少量ずつ添加し、合成例6の(3)と同様にして反応及び後処理を行い、得られた粗結晶 3.3gをカラム分離〔充填剤: ワコーゲル C-200; 溶離液: n-ヘキサン/塩化メチレン=8/1→2/1→1/1 (V/V)〕し、次いでn-ヘキサン/酢酸エチルから再結晶して2,6,9-トリス(4-ベンジルオキシベンゼンスルホニルオキシ)アントラセン 1.2gを微黄色結晶として得た。mp. 163.5~165.5℃.  
<sup>1</sup>HNMR  $\delta$  ppm (CDCl<sub>3</sub>): 5.07 (2H, s, ArCH<sub>2</sub>), 5.11 (2H, s, Ar-CH<sub>2</sub>), 5.18 (2H, s, ArCH<sub>2</sub>), 6.99~7.09 (7H, m, (ベンゼン環 3-H, 5-H) × 3 及びアントラセン環 7-H), 7.17 (1H, dd, J=2.2Hz 及び J=9.5Hz, アントラセン環 3-H), 7.28~7.46 (15H, m, 芳香環 × 3), 7.49 (1H, d, J=2.2Hz, アントラセン環 1-H), 7.61 (1H, d, J=2.2Hz, アントラセン環 5-H), 7.75~7.84 (6H, m, (ベンゼン環 2-H, 6-H) × 3), 7.87 (1H, d, J=9.5Hz, アントラセン環 8-H), 7.96 (1H, d, J=9.5Hz, アントラセン環 4-H), 8.24 (1H, s, アントラセン環 10-H).

IR (KBr錠)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 1371, 1192, 1170.

【0084】(2)上記(1)で得た2,6,9-トリス(4-ベンジルオキシベンゼンスルホニルオキシ)アントラセン 1.05g (1.1ミリモル)を用いて合成例6の(4)と同様にして接触還元及び後処理を行い、濃縮残渣を塩化メチレンから結晶化させ、濾取、乾燥して2,6,9-トリス(4-ヒドロキシベンゼンスルホニルオキシ)アントラセン 0.4gを微黄色結晶として得た。mp. 192~194.5℃ (分解)。

<sup>1</sup>HNMR  $\delta$  ppm (CDCl<sub>3</sub>): 6.91~7.01 (6H, m, (ベンゼン環 3-H, 5-H) × 3), 7.20~7.27 (2H, m, アントラセン環 3-H, 7-H), 7.39 (1H, d, J=1.8Hz, アントラセン環 1-H), 7.63~7.74 (6H, m, (ベンゼン環 2-H, 6-H) × 3), 7.79 (1H, d, J=1.8Hz, アントラセン環 5-H), 7.93 (1H, d, J=9.5Hz, アントラセン環 8-H), 8.15 (1H, d, J=9.5Hz, アントラセン環 4-H), 8.66 (1H, s, アントラセン環 10-H), 10.88 (1H, s, -OH), 10.91 (1H, s, -OH), 11.05 (1H, s, -OH).

IR (KBr錠)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 3401 (OH), 1363, 1188, 1167.

【0085】合成例9 2,6,9-トリス(3,4-ジヒドロキシベンゾイルオキシ)アントラセンの合成

(1)3,4-ジヒドロキシ安息香酸 25.4g (0.17モル)をエタノール (250ml)に懸濁させ、これに5N水酸化ナトリウム水溶液 270ml及び塩化ベンジル 102g (0.81モル)を注入して6時間攪拌還流させた。反応後、室温に冷却し、一夜放置後、濃塩酸 40mlを注入して析出晶を濾取し、熱エタノール洗浄、減圧乾燥して3,4-ジベンジルオキシ安息香酸 38.2gを微黄色結晶として得た。mp. 184~186℃。



$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm (DMSO- $d_6$ ) : 3.38 (1H, bs, -OH), 5.18 (2H, s,  $\text{ArCH}_2$  -), 5.22 (2H, s,  $\text{ArCH}_2$  -), 7.16 (1H, d,  $J=8.8\text{Hz}$ , ベンゼン環 5-H), 7.30~7.57 (12H, m, ベンゼン環水素).

IR (KBr錠)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  : 1679 (C=O).

【0086】(2)上記(1)で得た3,4-ジベンジルオキシ安息香酸 10g (30ミリモル)と塩化チオニル 10.7g (90ミリモル)から成る懸濁液を徐々に加熱し、85°Cで1時間反応させた後、反応液を濃縮乾固して3,4-ジベンジルオキシ安息香酸クロライド 10.3gを白色結晶として得た。mp. 92.5~94.5°C。

【0087】(3)上記(2)で得た3,4-ジベンジルオキシ安息香酸クロライド 5.2g (14.6ミリモル)と2,6-ジヒドロキシ-9-アントロン 1g (4.4ミリモル)を用いて合成例1の(3)と同様に実施して反応及び後処理を行い、得られた粗結晶 5.4gを塩化メチレン/酢酸エチル混液 (1/4[V/V])から再結晶して2,6,9-トリス (3,4-ジベンジルオキシベンゾイルオキシ)アントラセン 3.4gを黄色結晶として得た。mp. 189~191°C。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) : 5.20~5.31 (12H, m,  $\text{ArCH}_2 \times 6$ ), 7.14~8.05 (44H, m, ベンゼン環水素), 8.21 (1H, d,  $J=9.2\text{Hz}$ , アントラセン環 4-H), 8.58 (1H, s, アントラセン環 10-H).

IR (KBr錠)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  : 1733 (C=O-).

【0088】(4)上記(3)で得た2,6,9-トリス (3,4-ジベンジルオキシベンゾイルオキシ)アントラセン 2g (1.7ミリモル)を用いて合成例1の(4)と同様に接触還元及び後処理を行い、得られた粗結晶 1.8gをテトラヒドロフラン/ $n$ -ヘキサン混液 (5/7[V/V])から再結晶して2,6,9-トリス (3,4-ジヒドロキシベンゾイルオキシ)アントラセン 1.2gを淡黄色結晶として得た。mp. 233°C (分解)。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm (DMSO- $d_6$ ) : 6.87~8.08 (14H, m, 芳香環), 8.27 (1H, d,  $J=9.2\text{Hz}$ , アントラセン環 4-H), 8.67 (1H, s, アントラセン環 10-H), 9.77 (6H, bs, OH  $\times 6$ ).

IR (KBr錠)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  : 3365 (OH), 1701 (C=O-).

【0089】合成例10 1,2,10-トリス (3-クロル-4-ヒドロキシベンゾイルオキシ)アントラセンの合成 (1)3-クロル-4-ヒドロキシ安息香酸・1/2水和物 25g (0.14モル)と塩化ベンジル 52.3g (0.41モル)を用いて合成例1の(1)と同様にして反応及び後処理を行い、4-ベンジルオキシ-3-クロル安息香酸 20.4gを白色結晶として得た。mp. 211~213°C。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm (DMSO- $d_6$ ) : 5.30 (2H, s,  $\text{ArCH}_2$  O-), 7.34 (1H, d,  $J=8.4\text{Hz}$ , 芳香環 5-H), 7.37~7.49 (5H, m, 芳香環水素), 7.88 (1H, dd,  $J=1.8\text{Hz}$ 及び $J=8.4\text{Hz}$ , 芳香環 6-H), 7.93 (1H, d,  $J=1.8\text{Hz}$ , 芳香環 2-H), 11.15 (1H, bs, -COOH).

IR (KBr錠)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  : 1683 (COOH).

【0090】(2)上記(1)で得た4-ベンジルオキシ-3-クロル安息香酸 2.0g (7.6ミリモル)を用いて合成例1の(2)と同様にして反応及び後処理を行い、4-ベンジ

ルオキシ-3-クロル安息香酸クロライド 2.1gを淡褐色結晶として得た。mp. 78~80°C。

IR (KBr錠)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  : 1751 (C=O).

【0091】(3)上記(2)で得た4-ベンジルオキシ-3-クロル安息香酸クロライド 1.6g (5.7ミリモル)と1,2-ジヒドロキシ-10-アントロン 0.4g (1.7ミリモル)を用いて合成例1の(3)と同様にして反応及び後処理を行い、得られた粗結晶 1.1gをカラム分離 [充填剤: ワコーゲル C-200 (和光純薬工業(株)商品名); 溶離液:  $n$ -ヘキサン/塩化メチレン=4/1 $\rightarrow$ 3/1 $\rightarrow$ 1/1(V/V)]して1,2,10-トリス (4-ベンジルオキシ-3-クロルベンゾイルオキシ)アントラセン 0.65gを微黄色結晶として得た。mp. 106~109°C。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) : 5.18 (2H, s,  $\text{ArCH}_2$  O-), 5.25 (2H, s,  $\text{ArCH}_2$  O-), 5.33 (2H, s,  $\text{ArCH}_2$  O-), 6.91~8.46 (30H, m, ベンゼン環水素), 8.49 (1H, s, アントラセン環 9-H).

IR (KBr錠)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  : 1743 (C=O-).

【0092】(4)上記(3)で得た1,2,10-トリス (4-ベンジルオキシ-3-クロルベンゾイルオキシ)アントラセン 280mg (0.4ミリモル)を用いて合成例1の(4)と同様にして接触還元及び後処理を行い、1,2,10-トリス (3-クロル-4-ヒドロキシベンゾイルオキシ)アントラセン 0.2gを白色結晶として得た。mp. 238°C。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm (アセトン- $d_6$ ) : 6.98~8.41 (15H, m, 芳香環水素), 8.52 (1H, s, アントラセン環 9-H), 10.41 (3H, bs, -OH).

IR (KBr錠)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  : 3382 (OH), 1747 (C=O-).

【0093】合成例11 1,2,10-トリス (3-ヒドロキシ-4-メチルベンゾイルオキシ)アントラセンの合成 (1)3-ヒドロキシ-4-メチル安息香酸 20.3g (0.13モル)と塩化ベンジル 50.8g (0.40モル)を用いて合成例1の(1)と同様にして反応及び後処理を行い、得られた粗結晶をエタノールから再結晶して3-ベンジルオキシ-4-メチル安息香酸 15.0gを白色結晶として得た。mp. 159~161°C。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm (DMSO- $d_6$ ) : 2.26 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 5.18 (2H, s,  $\text{ArCH}_2$  O-), 7.27~7.43 (6H, m, ベンゼン環及び芳香環 5-H), 7.47 (1H, s, 芳香環 2-H), 7.51 (1H, d,  $J=7.7\text{Hz}$ , 芳香環 6-H), 12.81 (1H, bs, COOH).

IR (KBr錠)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  : 1690 (COOH).

【0094】(2)上記(1)で得た3-ベンジルオキシ-4-メチル安息香酸 3.0g (12.4ミリモル)を用いて合成例1の(2)と同様にして反応及び後処理を行い、3-ベンジルオキシ-4-メチル安息香酸クロライド 3.12gを微黄色結晶として得た。mp. 49~51°C。

IR (KBr錠)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  : 1741 (C=O).

【0095】(3)上記(2)で得た3-ベンジルオキシ-4-メチル安息香酸クロライド 2.85g (10.9ミリモル)と1,2-ジヒドロキシ-10-アントロン 0.75g (3.3ミリモル)を用いて合成例1の(3)と同様にして反応及び後処

理を行い、得られた粗結晶をカラム分離〔充填剤：ワコーゲルC-200；溶離液：塩化メチレン〕して1,2,10-トリス（3-ベンジルオキシ-4-メチルベンゾイルオキシ）アントラセン 160mgを黄色結晶として得た。mp. 132~135°C。

$^1\text{HMR}$   $\delta$  ppm (CDCl<sub>3</sub>) : 2.17 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 2.27 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 2.31 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 5.03 (2H, s, ArCH<sub>2</sub>-O-), 5.15 (2H, s, ArCH<sub>2</sub>-O-), 5.24 (2H, s, ArCH<sub>2</sub>-O-), 7.15~8.07 (30H, m, 芳香環水素), 8.45 (1H, s, アントラセン環 9-H)。

IR (KBr錠)  $\nu$  cm<sup>-1</sup> : 1737 (C=O)。

【0096】(4)上記(3)で得た1,2,10-トリス（3-ベンジルオキシ-4-メチルベンゾイルオキシ）アントラセン 150mg (0.17ミリモル)を用いて合成例1の(4)と同様にして還元、後処理を行い、1,2,10-トリス（3-ヒドロキシ-4-メチルベンゾイルオキシ）アントラセン 80mgを白色結晶として得た。mp. 251°C (分解)。

$^1\text{HMR}$   $\delta$  ppm (Acetone-d<sub>6</sub>) : 2.22 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 2.25 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 2.27 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 6.95~8.26 (15H, m, 芳香環水素), 8.56 (1H, s, アントラセン環 9-H), 10.11 (3H, bs, OH  $\times$  3)。

IR (KBr錠)  $\nu$  cm<sup>-1</sup> : 3409 (OH), 1716 (C=O)。

【0097】合成例12 ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸2,3-ジヒドロキシプロピル）の合成

(1)メタクリル酸メチル 50.1 g (0.5モル)とメタクリル酸グリシジル 28.4 g (0.2モル)をトルエン 240mlに溶解し、これに2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオン酸メチル）0.8 gを添加し、窒素気流下80°Cで7時間撹拌反応させた。反応液をメタノール 200ml中に注入して沈殿させ、析出物を濾取、減圧乾燥してポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル）77 gを白色粉末品として得た。得られた共重合体はメタクリル酸メチル単位とメタクリル酸グリシジル単位の構成比率は $^1\text{HMR}$ 測定から約5 : 2であった。又、ポリスチレンを標準としたGPC測定から共重合体の重量平均分子量 (Mw) は約 35800、数平均分子量 (Mn) は約 19200であった。

【0098】(2)上記(1)で得たポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル）5 gをテトラヒドロフラン 50mlに40°Cで溶解し、これに1 N硫酸 10mlを加えて40°Cで1時間撹拌反応させた。反応液を10°Cに冷却後、水 500ml中に注入し、析出物を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル）2.5 gを白色粉末品として得た。得られた共重合体のメタクリル酸メチル単位とメタクリル酸グリシジル単位とメタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル単位の構成比率は $^1\text{HMR}$ 測定から約5 : 1 : 1であった。又、GPC測定（ポリスチレン標準）から重量平均分子量は約 36300、数平均分子量は約 20200であった。

【0099】合成例13 ソルビトールポリグリシジルエーテル／エチレンジアミン樹脂の合成

ソルビトールポリグリシジルエーテル 9.1 gとエチレンジアミン 0.2 gを1,4-ジオキサン 15mlに溶解させ、100°Cで3時間撹拌反応させた。冷却後、反応液を水 150mlで2回洗浄後、減圧濃縮してソルビトールポリグリシジルエーテル／エチレンジアミン樹脂 2.3 gを無色粘稠油状物として得た。

【0100】合成例14 ソルビトールポリグリシジルエーテル／グルタル酸樹脂の合成

ソルビトールポリグリシジルエーテル 9.1 gとグルタル酸 0.8 g及びベンジルトリエチルアンモニウムクロライド 30mgを懸濁させ、80°Cで4時間撹拌反応させた。冷却後、反応液に塩化メチレン 60mlを注入希釈し、水 30mlで3回洗浄した後減圧濃縮してソルビトールポリグリシジルエーテル／グルタル酸樹脂 9.4 gを微黄色粘稠油状物として得た。

【0101】合成例15 ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸tert-ブチル）の合成

メタクリル酸メチル 40.0 g (0.4モル)とメタクリル酸グリシジル 28.4 g (0.2モル)及びメタクリル酸 tert-ブチル 14.2 g (0.1モル)を用いて合成例12の(1)と同様にして反応及び後処理を行い、析出物を濾取、減圧乾燥してポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸 tert-ブチル）78.5 gを白色粉末品として得た。得られた共重合体のメタクリル酸メチル単位とメタクリル酸グリシジル単位及びメタクリル酸 tert-ブチル単位の構成比率 $^1\text{HMR}$ 測定から約4 : 2 : 1であった。又、ポリスチレンを標準としたGPC測定から共重合体の重量平均分子量は約 35000、数平均分子量は約 19000であった。

【0102】合成例16 ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸2-ヒドロキシエチル）の合成

メタクリル酸メチル 35.0 g (0.35モル)とメタクリル酸グリシジル 28.4 g (0.2モル)及びメタクリル酸 2-ヒドロキシエチル 13.0 g (0.1モル)を用いて合成例12の(1)と同様にして反応及び後処理を行い、析出物を濾取、減圧乾燥してポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル）70.3 gを白色粉末品として得た。得られた共重合体はポリスチレンを標準としたGPC測定から重量平均分子量は約 35000、数平均分子量は約19200であった。

【0103】合成例17 ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸n-ブチル）の合成  
メタクリル酸メチル 20.0 g (0.2モル)とメタクリル酸グリシジル 14.2 g (0.1モル)及びメタクリル酸 n-ブチル 7.1 g (0.05モル)を用いて合成例12の(1)と同様にして反応及び後処理を行い、析出物を濾取、減圧乾燥してポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸 n-ブチル）31.7 gを白色粉末品と

して得た。得られた共重合体のメタクリル酸メチル単位とメタクリル酸グリシジル単位及びメタクリル酸 n-ブチル単位の構成比率は<sup>1</sup>HMR測定から約4 : 2 : 1であった。又、GPC測定（ポリスチレン標準）から重量平均分子量は約 35000、数平均分子量は約 19200であった。

【0104】合成例18 ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸9-アントラセンメチル）の合成

(1)9-アントラセンメタノール 50 g (0.24モル) をトリエチルアミン 50.6 g (0.5モル) 及びベンゼン 750ml 中に懸濁させ、これに10℃以下でメタクリル酸クロライド 52.3 g (0.5モル) のベンゼン (50ml) 溶液を滴下し、20℃で1時間撹拌反応させた。室温で一夜放置後、反応液を酢酸エチル 150ml 及び水 800ml 中に注入し、有機層を1.4%炭酸ナトリウム水溶液 700ml で1回、水 1000ml で4回洗浄した後、減圧濃縮した。残渣油状物をシクロヘキサンから結晶化し、濾取、減圧乾燥してメタクリル酸 9-アントラセンメチル74.0 g を黄色結晶として得た。mp. 83~84℃。

<sup>1</sup>HMR δ ppm (CDCl<sub>3</sub>) : 1.90 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 5.48 (1H, s, C=CH<sub>2</sub>), 6.04 (1H, s, C=CH<sub>2</sub>), 6.19 (2H, s, ArCH<sub>2</sub> O-), 7.43~8.39 (8H, m, アントラセン環水素), 8.46 (1H, s, アントラセン環 10-H)。

IR (KBr錠) ν cm<sup>-1</sup> : 1722 (C=O)。

【0105】(2)メタクリル酸メチル 20.0 g (0.20モ

ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸	
2,3-ジヒドロキシプロピル）（合成例12の樹脂）	4.0 g
2,6,9-トリス（4-ヒドロキシベンゾイルオキシ）アントラセン	
（合成例1の化合物）	1.0 g
テトラヒドロフルフリルアルコール	45.0 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	50.0 g

上記の組成物を基板（石英ウェハー）上に回転塗布し、200℃、90秒間ホットプレートでベークして100nmの膜厚の遠紫外光吸収材料膜を得た。次いでこの材料膜のUV測定を行った。このUVスペクトルを図1に示す。図1の結果から、この材料膜は250nm付近に吸収を有して

ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸	
2,3-ジヒドロキシプロピル）（合成例12の樹脂）	4.0 g
1,2,10-トリス（4-ヒドロキシベンゼンスルホニルオキシ）アントラセン	
（合成例6の化合物）	1.0 g
テトラヒドロフルフリルアルコール	45.0 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	50.0 g

上記の組成物を基板（石英ウェハー）上に回転塗布し、180℃、90秒間ホットプレートでベークして100 nmの膜厚の遠紫外光吸収材料膜を得た。次いでこの材料膜のUV測定を行った。このUVスペクトルを図2に示す。図2の結果から、この材料膜は250nm付近に吸収を有して

ポリ [p-(1-エトキシエトキシ) スチレン/p-ヒドロキシスチレン]	2.50 g
2-シクロヘキシルカルボニル-2- (p-トルエンスルホニル) プロパン	0.13 g

ル) とメタクリル酸グリシジル 14.2 g (0.10モル) 及び上記(1)で得たメタクリル酸 9-アントラセンメチル 8.3 g (0.03モル) を用いて合成例12の(1)と同様にして反応及び後処理を行い、析出晶を濾取、減圧乾燥してポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸 9-アントラセンメチル） 30.8 g を微黄色粉末晶として得た。得られた共重合体のメタクリル酸メチル単位とメタクリル酸グリシジル単位及びメタクリル酸 9-アントラセンメチル単位の構成比率は<sup>1</sup>HMR測定から約20 : 10 : 3であった。又、GPC測定（ポリスチレン標準）から重量平均分子量は約 37500、数平均分子量は約 19000であった。

【0106】合成例19 ポリ（アクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル）の合成

アクリル酸メチル 21.5 g (0.25モル) とメタクリル酸グリシジル 14.2 g (0.10モル) を用いて合成例12の(1)と同様にして反応及び後処理を行い、析出晶を濾取、減圧乾燥してポリ（アクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル） 21.0 g を無色粘稠油状物として得た。得られた共重合体のアクリル酸メチル単位とメタクリル酸グリシジル単位の構成比率は約5 : 2であった。又、GPC測定（ポリスチレン標準）から重量平均分子量は約 35000、数平均分子量は約 18000であった。

【0107】実施例1

下記の組成から成る遠紫外光吸収材料を調製した。

いる事が判る。又、この材料膜はアセトンに全く溶出せず、架橋反応していたことが確認された。

【0108】実施例2

下記の組成から成る遠紫外光吸収材料を調整した。

いる事が判る。又、この材料膜はアセトンに全く溶出せず、架橋反応していたことが確認された。

【0109】実施例3

下記の組成から成る化学増幅型ポジレジスト材料を調製した。

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

7.37 g

遠紫外光吸収材料として上記実施例1に記載の組成物を用い、化学増幅型ポジレジスト材料として上記組成から成るレジスト材料を用いて段差のある高反射基板でのパターン形成を行った。結果を図3を用いて説明する。

【0110】シリコン基板にフォトリソグラフィ、エッチング、アルミニウムスパッタリングを行って得た高反射率のアルミニウム段差基板1上に実施例1に記載された組成から成る遠紫外光吸収材料2を回転塗布し、200℃、90秒間ホットプレートでバークして、100 nmの遠紫外光吸収材料膜を得た（図3 a）。次いでこの吸収材料膜の上に上記組成から成る化学増幅型ポジレジスト材料3を回転塗布し、90℃、90秒間ホットプレートでバークして1.0 μm膜厚のレジスト材料膜を得た（図3 b）。次に248.4 nmのKrFエキシマレーザ光4をマスク5を介して選択的に露光した（図3 c）。そして100℃、90秒間ホットプレートでポストバーク後、アルカ

リ現像液（2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液）で60秒間現像することにより、レジスト材料3の露光部のみを溶解除去し、ポジ型パターン3 aを得た（図3 d）。得られたポジ型パターンは0.25 μmラインアンド スペースを解像し、パターン形状も良好（矩形）であった。又、この時の露光量は約30mJ/cm<sup>2</sup>であった。この後、パターン3 aをマスクとして本発明に係る遠紫外光吸収材料膜2とアルミニウム基板1を酸素ガスと塩素系ガスで順次、エッチングした（図3 e）。形成したエッチングパターン1 aは、レジストパターン3 aとの寸法変動が全く生ぜず良好なパターンであった。

【0111】実施例4～25

下記表1～7の各組成から成る遠紫外光吸収材料を調製した。

【0112】

【表1】

表1

実施例 4	ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／ メタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル） 1,2,10-トリス（4-ヒドロキシベンゼンスルホニルオキシ） アントラセン テトラヒドロフルフリルアルコール プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	4.0 g  1.0 g 45.0 g 50.0 g
実施例 5	ソルビトールポリグリシジルエーテル／エチレンジアミン樹脂 （合成例13の樹脂） ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／ メタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル） 1,5,9-トリス（4-ヒドロキシベンゼンスルホニルオキシ） アントラセン（合成例7の化合物） テトラヒドロフルフリルアルコール プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	3.0 g  1.0 g 1.0 g 45.0 g 50.0 g
実施例 6	ソルビトールポリグリシジルエーテル／エチレンジアミン樹脂 ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／ メタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル） 1,5,9-トリス（4-ヒドロキシベンゾイルオキシ） アントラセン（合成例3の化合物） テトラヒドロフルフリルアルコール プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	3.0 g  1.0 g 1.0 g 45.0 g 50.0 g

【0113】

【表2】

表2

実施例 7	ソルビトールポリグリシジルエーテル/エチレンジアミン樹脂	3.0 g
	ポリ (メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル/ メタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル)	1.0 g
	2,6-ビス (4-ヒドロキシベンゾイルオキシ) アントラセン (合成例2の化合物)	2.0 g
	ジエチレングリコールジメチルエーテル	94.0 g
実施例 8	ソルビトールポリグリシジルエーテル/エチレンジアミン樹脂	3.0 g
	ポリ (メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル/ メタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル)	1.0 g
	2,6,9-トリス (4-ヒドロキシベンゼンスルホニルオキシ) アントラセン (合成例8の化合物)	2.0 g
	ジエチレングリコールジメチルエーテル	94.0 g
実施例 9	ソルビトールポリグリシジルエーテル/グルタル酸樹脂 (合成例14の樹脂)	3.0 g
	ポリ (メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル/ メタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル)	1.0 g
	1,5,9-トリス (4-ヒドロキシベンゾイルオキシ) アントラセン	1.0 g
	テトラヒドロフルフリルアルコール	45.0 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	50.0 g

【0114】

【表3】

表3

実施例 10	ソルビトールポリグリシジルエーテル/グルタル酸樹脂	3.0 g
	ポリ (メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル/ メタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル)	1.0 g
	1,2,10-トリス (4-ヒドロキシベンゼンスルホニルオキシ) アントラセン	1.0 g
	テトラヒドロフルフリルアルコール	45.0 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	50.0 g
実施例 11	ソルビトールポリグリシジルエーテル/グルタル酸樹脂	3.0 g
	ポリ (メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル/ メタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル)	1.0 g
	2,6,9-トリス (4-ヒドロキシ-3-メトキシベンゾイルオキシ) アントラセン (合成例5の化合物)	1.0 g
	テトラヒドロフルフリルアルコール	45.0 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	50.0 g

【0115】

【表4】

表 4

実施例 12	ポリ (メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル/ メタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル)	5.5 g
	1,5,9-トリス (4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸オキシ) アントラセン	1.5 g
	テトラヒドロフルフリルアルコール	43.0 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	50.0 g
実施例 13	ポリ (メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル/ メタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル)	5.5 g
	1,2,10-トリス (4-ヒドロキシベンゾイルオキシ) アントラセン (合成例 4 の化合物)	1.5 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	93.0 g
実施例 14	ポリ (メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル) (合成例 12 の (1) の樹脂)	4.0 g
	1,2,10-トリス (4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸オキシ) アントラセン	1.2 g
	テトラヒドロフルフリルアルコール	44.8 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	50.0 g
実施例 15	ポリ (メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル)	4.0 g
	1,2,10-トリス (4-ヒドロキシベンゾイルオキシ) アントラセン	2.0 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	75.0 g
	乳酸エチル	19.0 g

【 0 1 1 6 】

【表 5】

表 5

実施例 16	ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／ メタクリル酸 tert-ブチル）（合成例15の樹脂）	4.5 g
	1,2,10-トリス（4-ヒドロキシベンゼンスルホニルオキシ） アントラセン	1.2 g
	9-アントラセンメタノール	0.3 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0 g
	乳酸エチル	34.0 g
実施例 17	ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／ メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル）（合成例16の樹脂）	4.0 g
	1,5,9-トリス（4-ヒドロキシベンゼンスルホニルオキシ） アントラセン	1.2 g
	9-（2-メトキシエトキシ）メチルアントラセン	0.3 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	50.0 g
	乳酸エチル	44.5 g
実施例 18	ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／ メタクリル酸 n-ブチル）（合成例17の樹脂）	4.0 g
	2,6,9-トリス（3,4-ジヒドロキシベンゾイルオキシ） アントラセン（合成例9の化合物）	2.0 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	75.0 g
	乳酸エチル	19.0 g

【0117】

【表6】

表6

実施例 19	ポリ (メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル/ メタクリル酸 tert-ブチル)	4.0 g
	1, 2, 10-トリス (3-クロル-4-ヒドロキシベンゾイルオキシ) アントラセン (合成例10の化合物)	2.0 g
	3-メトキシプロピオン酸メチル	15.0 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	79.0 g
実施例 20	ポリ (メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル)	4.0 g
	1, 2, 10-トリス (4-ヒドロキシベンゾイルオキシ)アントラセン	2.0 g
	1, 2, 10-トリアセトキシアントラセン	0.3 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	78.7 g
	乳酸エチル	15.0 g
実施例 21	ポリ (メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル/ メタクリル酸 2, 3-ジヒドロキシプロピル)	4.0 g
	1, 2, 10-トリス (3-ヒドロキシ-4-メチルベンゾイルオキシ) アントラセン (合成例11の化合物)	2.0 g
	乳酸エチル	94.0 g
実施例 22	ポリ (メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル/ メタクリル酸 9-アントラセンメチル) (合成例18の樹脂)	4.5 g
	1, 2, 10-トリス (4-ヒドロキシベンゾイルオキシ) アントラセン	2.0 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	79.0 g
	乳酸エチル	14.5 g

【0118】

【表7】



表7

実施例 23	ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／ メタクリル酸 <i>n</i> -ブチル）	4.0 g
	2, 6, 9-トリス（4-ヒドロキシ-3-メトキシベンゾイルオキシ） アントラセン	2.0 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	79.0 g
	乳酸エチル	15.0 g
実施例 24	ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／ メタクリル酸 <i>tert</i> -ブチル）	4.5 g
	2, 6-ビス（4-ヒドロキシベンゾイルオキシ）-9-メトキシ アントラセン（合成例12の化合物）	2.0 g
	1, 5, 9-トリアセトキシアントラセン	0.3 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	73.2 g
	酢酸ブチル	20.0 g
実施例 25	ポリ（アクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル） （合成例19の樹脂）	4.0 g
	1, 5, 9-トリス（4-ヒドロキシベンゾイルオキシ）アントラセン	2.0 g
	テトラヒドロフルフリルアルコール	40.0 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	54.0 g

【0119】上記表1～7に記載の組成から成る各遠紫外光吸収材料を用いて、夫々実施例3と同様にして吸収材料膜を形成し、この膜上に実施例3に記載の化学増幅型ポジレジスト材料を用いて実施例3と同様に夫々パタ

ーン形成を行った。その結果を下記表8及び表9に示す。

【0120】

【表8】

表 8

実施例	架橋条件	露光量	0.25 $\mu$ mパターン	ハレーション
4	180℃/90秒	30mJ/cm <sup>2</sup>	形状良好	抑止効果あり
5	220℃/90秒	28mJ/cm <sup>2</sup>	形状良好	抑止効果あり
6	220℃/90秒	30mJ/cm <sup>2</sup>	形状良好	抑止効果あり
7	220℃/90秒	28mJ/cm <sup>2</sup>	形状良好	抑止効果あり
8	220℃/90秒	28mJ/cm <sup>2</sup>	形状良好	抑止効果あり
9	220℃/90秒	28mJ/cm <sup>2</sup>	形状良好	抑止効果あり
10	220℃/90秒	28mJ/cm <sup>2</sup>	形状良好	抑止効果あり
11	220℃/90秒	28mJ/cm <sup>2</sup>	形状良好	抑止効果あり
12	180℃/90秒	28mJ/cm <sup>2</sup>	形状良好	抑止効果あり
13	200℃/90秒	30mJ/cm <sup>2</sup>	形状良好	抑止効果あり
14	180℃/90秒	28mJ/cm <sup>2</sup>	形状良好	抑止効果あり
15	200℃/90秒	30mJ/cm <sup>2</sup>	形状良好	抑止効果あり

【 0 1 2 1 】

【表 9】

表9

実施例	架橋条件	露光量	0.25 $\mu\text{m}$ パターン	ハレーション
16	180℃／90秒	28mJ／cm <sup>2</sup>	形状良好	抑止効果あり
17	180℃／90秒	30mJ／cm <sup>2</sup>	形状良好	抑止効果あり
18	200℃／90秒	28mJ／cm <sup>2</sup>	形状良好	抑止効果あり
19	200℃／90秒	28mJ／cm <sup>2</sup>	形状良好	抑止効果あり
20	200℃／90秒	28mJ／cm <sup>2</sup>	形状良好	抑止効果あり
21	200℃／90秒	30mJ／cm <sup>2</sup>	形状良好	抑止効果あり
22	200℃／90秒	28mJ／cm <sup>2</sup>	形状良好	抑止効果あり
23	200℃／90秒	30mJ／cm <sup>2</sup>	形状良好	抑止効果あり
24	200℃／90秒	28mJ／cm <sup>2</sup>	形状良好	抑止効果あり
25	200℃／90秒	30mJ／cm <sup>2</sup>	形状良好	抑止効果あり

【0122】尚、実施例4～25の材料膜は何れもアセトンに全く溶出せず、架橋反応が進行したことが認められた。

【0123】比較例1

本発明に係る遠紫外光吸収材料を使用せずに実施例3に記載の組成から成る化学増幅型ポジレジスト材料を用いて、段差のあるアルミニウム基板上に実施例3と同様にしてパターン形成を行った。その結果、図4aに示される様にパターン3bは反射に影響された不良パターンで

あった。この後、下地基板エッチングを試みたがレジストパターンの不良によりエッチングパターン1bは当初のレジストパターン幅に比べて大きな寸法変動の生じた不良パターンであった（図4b）。

【0124】比較例2～5

下記表10の各組成から成る、遠紫外光吸収剤を含む材料を調製した。

【0125】

【表10】

表 10

比較例 2	ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／ メタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル） テトラヒドロフルフリルアルコール プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	4.0 g 45.0 g 50.0 g
比較例 3	ソルビトールポリグリシジルエーテル／エチレンジアミン樹脂 ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／ メタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル） ジエチレングリコールジメチルエーテル	3.0 g 1.0 g 94.0 g
比較例 4	ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル） 1,2,10-トリアセトキシアントラセン プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 乳酸エチル	4.0 g 0.3 g 78.7 g 15.0 g
比較例 5	ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／ メタクリル酸 tert-ブチル） 9-アントラセンメタノール プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 乳酸エチル	4.5 g 0.3 g 60.0 g 34.0 g

【0126】本発明に係る遠紫外光吸収材料の代わりに上記表10に記載の組成から成る材料を用いて、夫々実施例3と同様にして材料膜を形成し、この膜上に実施例3に記載の組成から成る化学増幅型ポジレジスト材料を用いて実施例3と同様に夫々パターン形成を行った。その結果、何れもレジスト材料と界面部で混ざり合う為、図5で示される様にパターン形状が極めて不良であっ

ポリ（メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル）	【合成例12の樹脂】	4.0 g
1,8,9-トリス（4-ヒドロキシベンゾイルオキシ）アントラセン		1.0 g
テトラヒドロフルフリルアルコール		45.0 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート		50.0 g

上記の組成物を基板（石英ウェハー）上に回転塗布し、200℃、90秒間ホットプレートでベークして100 nmの膜厚の材料膜を得た。次いで、この材料膜をアセトンに浸漬させたところ、容易に溶出した。このように1,8,9-トリス（4-ヒドロキシベンゾイルオキシ）アントラセンを用いた場合、架橋反応が進まず、架橋反応を利用した遠紫外線吸収材料膜（反射防止膜）には使用不可であることが判った。

【0129】

【発明の効果】以上述べた事から明らかな如く、本発明に係る遠紫外光吸収材料を遠紫外光（300 nm以下）やKrFエキシマレーザ光（248.4 nm）、ArFエキシマレーザ光（193 nm）等の露光用レジスト材料の下塗り材料として、アルミニウム、アルミニウム-シリコン、アル

た。

【0127】樹脂成分やこれに遠紫外光吸収剤を添加しただけでは効果がなく、本発明に係る架橋反応可能な遠紫外光吸収剤が不可欠の成分である事が確認された。

【0128】比較例6

下記組成から成る膜材料を調製した。

ミニウム-シリコン-銅、ポリシリコン、銅又は銀等の高反射基板や段差基板に用いた場合、高解像性能、高感度を維持しながらこれ等基板で断線等の問題となるノッチングやハレーションを発生させずにクォーターミクロンの良好なパターン形状が得られる。したがって本発明は、半導体産業等に於ける超微細パターンの形成にとって大きな価値を有するものである。

【0130】

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、実施例1で得られた遠紫外光吸収材料膜の紫外線分光曲線図を示す。

【図2】図2は、実施例2で得られた遠紫外光吸収材料膜の紫外線分光曲線図を示す。

【図3】図3は、実施例3に於ける本発明の遠紫外光吸

収材料を下塗り剤に使用した場合のパターン形成方法の工程断面図である。

【図4】図4は、比較例1に於ける本発明の遠紫外光吸収材料を使用せずにパターン形成を試みた場合に観察されたパターン形成不可の断面図である。

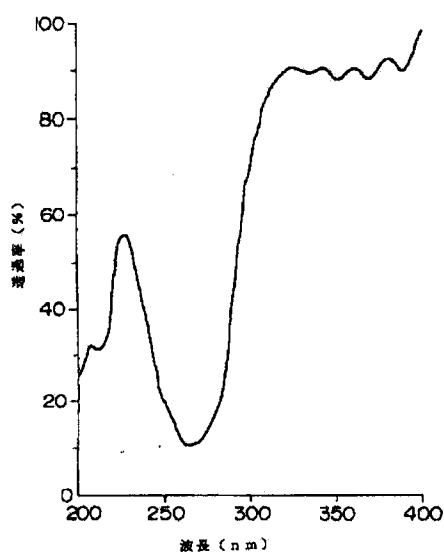
【図5】図5は、比較例2～5で示された各材料を下塗り剤に使用してパターン形成を試みた場合に観察されたパターン形成不可の断面図である。

【0131】

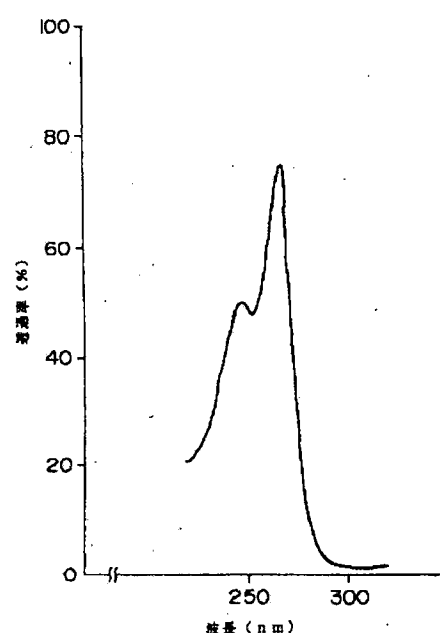
# 【符号の説明】

1…高反射基板、2…遠紫外光吸収材料、3…化学増幅型ポジレジスト材料、4…KrFエキシマレーザ光、5…マスク、3a…レジストパターン、1a…エッチングパターン、3b…レジストパターン、1b…エッチングパターン、3'…レジスト材料と比較例の下塗り剤の混ざり、3c…レジストパターン、6…比較例の下塗り剤。

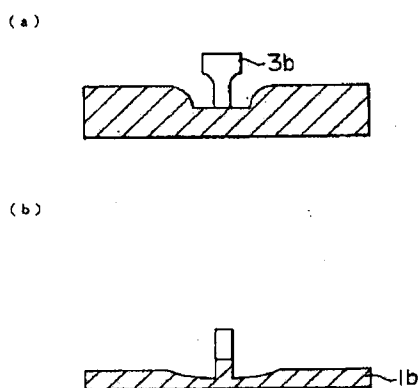
【図1】



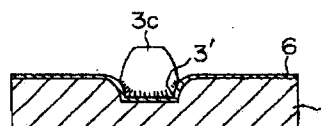
【図2】



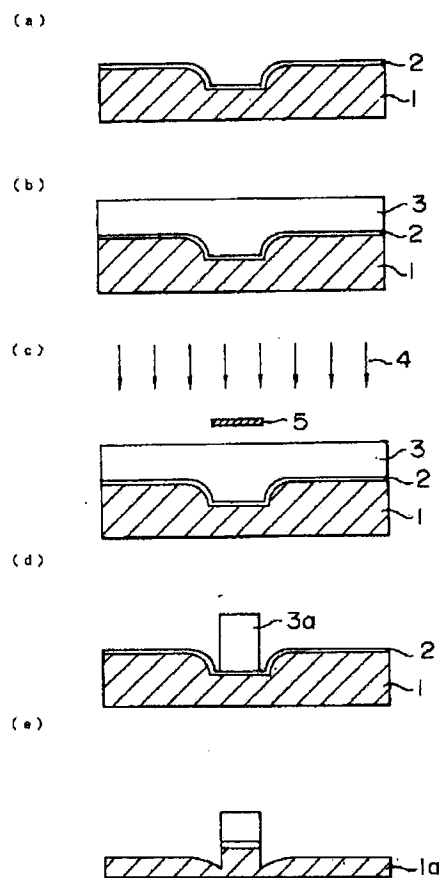
【図4】



【図5】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
H 0 1 L 21/027

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 松田 裕史

埼玉県川越市大字的場1633 和光純薬工業  
株式会社東京研究所内

(72) 発明者 遠藤 政孝

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社

(72) 発明者 小林 智

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社